



TECHNISCHE UNIVERSITÄT
BERGAKADEMIE FREIBERG
Die Ressourcenuniversität. Seit 1765.



Beitrag zur Berechnung von Haftkräften auf rauen Oberflächen am Beispiel keramischer Filtersysteme bei der Metallschmelzefiltration

*Von der Fakultät für Maschinenbau, Verfahrens- und Energietechnik
der Technischen Universität Bergakademie Freiberg*

genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

vorgelegt

von M. Sc. Lisa Ditscherlein

geboren am 6. Juli 1990 in Rodewisch im Vogtland

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. Urs A. Peuker, Freiberg

Prof. Dr.-Ing. Doris Segets, Duisburg

Tag der Verleihung: Mittwoch, 22. September 2021

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht. Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten:

Mitarbeiter TUBAF	Unterstützungsleistung
Dr. rer. nat. Barbara Abendroth	ALD-Proben für die Messungen
Dr.-Ing. Claudia Voigt	Filtermaterialproben
Dr.-Ing. Enrico Storti	Filtermaterialproben
Anne Schmidt	Filtermaterialproben
Yvonne Volkmar	ICP-OES-Messungen Wasserproben
Annett Kästner	Dichtemessungen der Proben
Ralf Ditscherlein	Lektur

Betreute Studenten	Unterstützungsleistung
Christine Makowlew	AFM-Messungen, KW-Messungen als HiWi und im Rahmen der Bachelorarbeit
Lyvia Murrmann	AFM-Messungen als HiWi
Francisco Pérez	AFM Messungen während der Masterarbeit
Jessica Koschack	AFM Messungen während der Studienarbeit
Lisa Hille	AFM Messungen während der Diplomarbeit

Weitere Personen waren an der Abfassung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Die Hilfe eines Promotionsberaters habe ich nicht in Anspruch genommen. Weitere Personen haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die nicht als solche kenntlich gemacht worden sind.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin (Teilprojekt B01 des Sonderforschungsbereichs 920) am Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Aufbereitungstechnik (MVTAT) im Zeitraum zwischen Juli 2015 bis März 2021.

Zunächst möchte ich meinem Doktorvater Professor Dr.-Ing. Urs Alexander Peuker für die Möglichkeit, diese Dissertation am Institut schreiben zu können sowie für seine Unterstützung auf dem Weg zur Promotion danken. Ich habe in dieser Zeit sehr viel Neues dazu gelernt, neue Methoden erprobt und konnte meine Ergebnisse auf Fachkonferenzen präsentieren. Ich möchte mich auch dafür bedanken, dass er für seine Doktoranden immer ein offenes Ohr hat und auch mal für einen Spaß zu haben ist. Professor Dr.-Ing. Doris Segets von der Universität Duisburg-Essen danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens dieser Arbeit.

Rasterkraftmikroskopie ist ein vergleichsweise junges Themengebiet in der MVT, weswegen vorhandene Automatismen bei der Versuchspräparation und -durchführung wie bei anderen Bereichen der MVT kaum vorhanden sind, wodurch (auch wegen der Größenskalen) manchmal viel Geduld aufgebracht werden musste. Nichtsdestotrotz konnten sich auch einige unserer Studenten für die AFM-Mysterien begeistern und mitunter in kurzer Zeit recht schnell in die relevanten, z.T. auch erst neu am Institut konzipierten Messmodi einarbeiten. Ich bin meinen Hiwis (Christine Makowlew, Ayda Nazareth und Lyvia Murrmann) sowie auch Studenten, welche ihre wissenschaftlichen Arbeiten bei mir schrieben (Adrian Thamm, Francisco Pérez, Christine Makowlew, Jessica Koschack, Lisa Hille und Trang Vo), zu großem Dank verpflichtet und freue mich, dass ich wirklich durchweg begeisterte, motivierte und mitdenkende Studenten erleben durfte. Zusammen am AFM konnten wir so viele Haftkraftdaten generieren und diskutieren.

Auf diesem Wege möchte ich auch meinen Wegbereitern in der MVT für ihre Unterstützung, ihre Motivation und ihre Freundschaft danken. Dirk Schubert begeisterte mich so sehr für die MVT, dass ich mich schließlich für diese Vertiefungsrichtung entschied. Silke Thümmel und ich trafen während des Fachpraktikums zum ersten Mal aufeinander und ich lernte eine ganze Menge an praktischen Erfahrungen und Wissen in der Laborarbeit (aber auch jenseits davon) dazu. Bernd Kubier als akribischer Vorlesender und Betreuer meiner studentischen Arbeiten spornte mich immer wieder dazu an, meine Daten und schriftlichen Ausführungen kritisch durchzusehen.

Meinen Arbeitskollegen am MVTAT-Lehrstuhl danke ich für die unterhaltsamen Pausen mit Freitagsniveau auch an anderen Wochentagen, die Kinoabende und gemeinsamen Unternehmungen neben der Arbeit. Daniel Hoppach, mein Zimmergenosse, danke ich nicht nur für die vielen Diskussionen rund um Metallschmelzereinigung und unser Modellsystem, sondern auch für seine Gelassenheit, seinen Witz, seinen

Tee und dass er immer die Übermengen an Schokolade mitgegessen hat. Yvonne Volkmar danke ich für die ICP-OES-Messungen um die nötigen Daten unseres Wassers zu bekommen, Annett Kästner für die Dichtemessungen am He-Pyknometer. Dr. rer. nat. Barbara Abendroth verdanke ich die ALD-Proben für die HTAFM-Messungen, die sie mir schnell und unbürokratisch hergestellt hat. Dr.-Ing. Claudia Voigt, Dr.-Ing. Enrico Storti und Anne Schmidt möchte ich meinen Dank für die vielen hergestellten Filtermaterialproben aussprechen. Dr. rer. nat. Christian Weber danke ich vielmals für seinen Input, seine Intuition und die guten paper; das hat mich wirklich weitergebracht.

Meinen Kommilitonen, meinen Freunden, danke ich für die wunderbare Studiumszeit, die gemeinsamen Erlebnisse, unzählige Anekdoten, das Zusammen Lernen aber auch für die ausgefallenen Feierlichkeiten, sportlichen Aktivitäten und dass wir uns auch nach dem Studium, trotz räumlicher Distanz und weniger Zeit nicht aus den Augen verlieren.

Schließlich gilt mein größter Dank meiner Familie: Meinen Großeltern Erhard und Dorothea, Eltern Carola und Matthias und meinem Bruder Daniel mit Rebecca und Mara, die mich als Kind für Technik begeisterten und mir mit Rat und Tat zur Seite stehen. Meinem Mann Ralf, der sich immer für mich einsetzt und geduldig mit mir ist. Und meiner Lotte, dem größten Schatz den ich besitze, der ich so viele Wochenenden gestohlen habe.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	VII
Tabellenverzeichnis	XI
1 Einleitung	1
2 Stand der Technik	3
2.1 Reinigung von Metallschmelzen	3
2.1.1 Stellung des Sonderforschungsbereichs 920 innerhalb der The- matik der Metallschmelzereinigung	3
2.1.2 Inklusionen in Metallschmelzen - Schmelzprozess, relevante Einschlusstypen und Problematik verunreinigter Gussprodukte	4
2.1.3 Möglichkeiten der Metallschmelzereinigung	7
2.1.4 Metallschmelzefiltration	9
2.2 Rasterkraftmikroskopie	13
2.2.1 Funktionsweise, Kraftspektroskopie und Imaging	13
2.2.2 Colloidal Probe Technik	17
2.3 Benetzung und deren Phänomene	18
2.3.1 Ansätze zur Quantifizierung von Benetzungsgrößen	18
2.3.2 Diskussion bezüglich der Oberflächenenergiemodelle	21
2.3.3 Realsystem: Benetzungsphänomene bei Metallschmelzen auf Keramiken am Beispiel Aluminium	24
2.4 Haftkräfte und deren Berechnung	25
2.4.1 DLVO-Kräfte: VAN DER WAALS-Wechselwirkungen	25
2.4.2 nonDLVO-Kräfte	31
2.4.3 Nanoblasen und Kapillarkräfte	34
2.4.4 Haftkräfte unter erhöhten Temperaturen, Sinterung	40
2.4.5 Haftkräfte auf rauen Oberflächen	42
2.4.6 Kontaktmechanik	46
2.5 Genutztes Modellsystem, Abgrenzung der Arbeit	48
3 Material und Methoden	50
3.1 Material	50
3.1.1 Substrate	50
3.1.2 Partikel	52
3.1.3 Modellschmelze Wasser, Flüssigkeiten für die Kontaktwinkel- messung	53
3.2 Methoden	53
3.2.1 Kontaktwinkelmessgerät G10	53
3.2.2 Rasterkraftmikroskope XE-100 und UHV750	54

3.2.3	MatLAB-Skripte	57
3.2.4	Silanisierung	57
3.3	Vorbetrachtungen	58
3.3.1	Berechnung der HAMAKER-Konstanten der untersuchten Stoffsysteme	58
3.3.2	Bedeutung eines einheitlichen Protokolls bei AFM- und KW-Messungen	60
4	Auswertung	63
4.1	Charakterisierung der untersuchten Oberflächen bezüglich ihrer Rauheit mithilfe von AFM-Scans	63
4.1.1	Kontaktmechanik und sinnvolle Wahl der Scan-Größen sowie Lateral-Auflösung	63
4.1.2	Höhenprofile (z-Werte) der Filtermaterialien	66
4.1.3	Rauheitskenngrößen der AFM-Scans	70
4.1.4	Zusammenfassung	75
4.2	Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergieverteilungen	77
4.2.1	Kontaktwinkelmessungen auf den Filtermaterialien	77
4.2.2	Oberflächenenergie - Komponentenansätze	78
4.2.3	Oberflächenenergie - Equation of State	82
4.2.4	Abschätzen der HAMAKER-Konstanten aus der Oberflächenenergie des Feststoffs	84
4.2.5	Zusammenfassung	85
4.3	Ergebnisse Kraftspektroskopie	87
4.3.1	Experimentelle Ergebnisse - Einflussfaktoren Benetzbarkeit, Rauheit und Gasübersättigung	87
4.3.2	Sondergeometrien	99
4.3.3	Nachbetrachtung zu den Ergebnissen des Modellsystems	101
4.3.4	HT-Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop	103
4.3.5	Zusammenfassung	109
5	Modellierung	111
5.1	Berücksichtigung von Retardation bei gängigen VAN DER WAALS-Kraftmodellen auf rauen Oberflächen in der Mechanischen Verfahrenstechnik	111
5.2	VAN DER WAALS-Kraft-Modelle für raue Oberflächen zur Beschreibung der experimentellen Daten	114
5.3	DAGASTINES Modell in Kombination mit dem COOPER-Ansatz	120
5.4	Kapillarkräfte durch Nanoblasen auf rauen Oberflächen	129
5.4.1	Zusammenfassung	139
6	Zusammenfassung und Ausblick	141
6.1	Zusammenfassung	141
6.2	Ausblick	142
7	Anhang	144
7.1	Ergänzungen zum Kapitel Stand der Technik	144

7.2	Ergänzungen zum Kapitel Material und Methoden	145
7.3	Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Rauheit	150
7.4	Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien	156
7.5	Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Literatur- und Messdaten	157
7.6	Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Modellierung	166
Literaturverzeichnis		181

Abbildungsverzeichnis

2.1	über SciVal gewichtete Zitierhäufigkeit weltweit	3
2.2	Schmelzelektrolyseofen zur Herstellung von Aluminium	5
2.3	Elektroofen zur Erzeugung von Stahl	5
2.4	Einschlüsse in einer Alulegierung	7
2.5	benötigte Zeit für den Auftrieb bzw. Sedimentation der Metallschmelzeinklusurionen	8
2.6	Beispiel dreier keramischer Schaumfilter	10
2.7	Übersicht gängiger Transportmechanismen bei der Tiefenfiltration	11
2.8	Einfluss von Partikelgröße und Geschwindigkeit auf die abstandsabhängige hydrodynamische Hemmung bei Partikel-Blase-Kontakt	12
2.9	Schemata Image-Modi und Kraftspektroskopie	14
2.10	Literaturdaten θ im Al-Al ₂ O ₃ -System	24
2.11	Energie/Kraft-Abstands-Profile der DLVO-Kräfte	26
2.12	AFM Scans von nanobubbles unter Variation des Gasübersättigungsgrades und der Oberfläche	35
2.13	Zweiteilchen-Modell ohne Schwindung	41
3.1	Probenbeispiele	52
3.2	genutzte Modellinklusurionen	52
3.3	genutztes Kontaktwinkelmessgerät der Firma Krüss GmbH	54
3.4	Rasterkraftmikroskop XE-100 mit ausgebautem Scan Head und der verwendeten universellen Flüssigzelle	55
3.5	Rasterkraftmikroskop UHV750 mit Detailaufnahme Scan Head und Probenhalter sowie einer glühenden Probe beim Messen unter sehr hohen Temperaturen	56
3.6	berechnete retardierende HAMAKER-Konstanten für die Systeme Al ₂ O ₃ -H ₂ O-Al ₂ O ₃ sowie PTFE-H ₂ O-Al ₂ O ₃ , PTFE-H ₂ O-Luft und PTFE-H ₂ O-PTFE	60
3.7	Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Protokolle bzw. colloidal probes auf silanisiertem MR70	61
3.8	Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Haltezeiten im hydrophobierten Al ₂ O ₃ -H ₂ O-Al ₂ O ₃ -System	62
4.1	Kontaktpunkte bei ideal glatter Platte und realem Partikel	65
4.2	Beispiel reales Partikel auf MR70-Filtermaterialoberfläche (links) mit Angaben zur VAN DER WAALS-Kraft und den gemittelten Distanzen für unterschiedliche Penetrationstiefen	65
4.3	Ausprägungen von Höhendrift und Postprocessing	68
4.4	p-Werte der reduzierten Höhenverteilungen von 12 Topografie-Scans einer Al ₂ O ₃ -Probe mit unterschiedlicher Nachbearbeitung	68

4.5 Einfluss Auflösung und Scan-Größe	69
4.6 Schema zur Ermittlung der Rauheitskenngrößen der AFM-Scans via MatLAB-Skript über Aufteilung des Bildes in einzelne Segmente (links) oder gleitendes Segment entlang X- und Y-Achse (rechts) mit Bei- spielergebnissen der <i>rms</i> -Verteilungen von MR70	72
4.7 Beispielauswertung zur Prüfung von Selbstähnlichkeit und skalenin- varianten Rauheitsparametern	73
4.8 Mikro- und Nanoblasen auf hydrophobem MR70	78
4.9 Oberflächenenergiverteilungen nach bekannten Modellansätzen	80
4.10 kurzreichweitig hydrophobe/polare Kraft in Abhängigkeit des Ab- stands sowie ermittelter Oberflächenenergiekomponenten unterschied- licher Stoffdaten	82
4.11 Oberflächenenergie-Verteilungen mittels Equation of State	83
4.12 Kraftspektroskopieergebnisse in Verbindung mit Benetzbarkeit	88
4.13 Beispiele Kraftspektroskopie	91
4.14 Kraftspektroskopieergebnisse in Verbindung mit Rauheitsparametern	92
4.15 Exemplarische p- und qq-plots für WEIBULL-Verteilung	94
4.16 Kraftspektroskopieergebnisse in Verbindung mit Gasübersättigungs- grad	96
4.17 Vergleich numerische Simulation Modellschmelzefiltration, Ergebnisse halbtechnische Anlage und Haftkraftmessungen	98
4.18 Kraftspektroskopieergebnisse für Sondergeometrien	100
4.19 Kraftverläufe bei Auftragung über A_H und rms^*	101
4.20 Ergebnisse Haftkraftmessung Al_2O_3 -Vakuum- Al_2O_3 bei $T = 22 - 800^\circ C$	103
4.21 Ergebnisse Haftkraftmessung PS-Vakuum- SiO_2 bei $T = 22 - 250^\circ C$	105
4.22 Ergebnisse AFM-Scans PS vs. Si-Wafer	108
5.1 Kraftverläufe einiger bekannter Modelle	112
5.2 Kraftverläufe Beispieldatensatz nach Rabinovich-Modellen	115
5.3 Haftkraftverteilungen hydrophober Filtermaterialien mit gleichzeiti- ger Auftragung theoretisch bestimmter Verteilungen	117
5.4 Ergebnisse HAMAKER-Konstanten bei unvollständiger Beschichtung	118
5.5 VAN DER WAALS-Kräfte bei zwei realen Oberflächen	119
5.6 Ergebnisse DAGASTINE-MODELL FÜR AFM-FEINSCANS	121
5.7 Abstandsabhängige HAMAKER-Konstanten mit variabler Luftschicht- dicke bei Al_2O_3 -Oberflächen	123
5.8 Abstandsabhängige HAMAKER-Konstanten mit variabler Luftschicht- dicke bei PTFE-Oberflächen	123
5.9 Abstandsabhängige HAMAKER-Konstanten mit variabler Luftschicht- dicke bei Alumina-PTFE-Oberflächen	124
5.10 Untersuchung des Einflusses der Zugänglichkeit einer Nanoblase auf VAN DER WAALS-Kräfte	125
5.11 Kraftverläufe von Beispieldatensätzen nach dem DAGASTINE-COOPER- Modell	127
5.12 Ergebnisse DAGASTINE-COOPER-Modell	128

5.13 Normierte Kapillarkräfte relevanter Flüssigkeiten nach bekannten Modellen	130
5.14 Beispiel zur automatisierten Auswertung von AFM-Scans mit Nanoblasen mit Verteilungen der geometrischen Abmessungen	131
5.15 Beispiel einer computergestützten Bestimmung der Nanoblasen-Partikelkontakte zweier rauer Oberflächen (Al_2O_3)	134
5.16 Ergebnisse Partikel-Blase-Kontakte bei Variation der Blasenhöhe	135
5.17 Ergebnisse der Partikel-Blase-Kontakte bei Variation der colloidal probes auf einer idealisierten Nanoblasen-bedeckten Oberfläche	136
5.18 Ergebnisse Snap In-Wahrscheinlichkeit bezogen auf Rauheit und Übersättigungsgrad sowie Vergleich mit den Ergebnissen des DAGASTINE-COOPER-Modells	138
7.1 Herstellung eines cp-Cantilevers mittels Bewegter-Cantilever-Methode	144
7.2 mögliche Mechanismen für hydrophobe Wechselwirkungen: a) Strukturierung von Wassermolekülen, b) eine verstärkte Wasserstrukturierung durch gelöste hydrophobe Stoffe, c) Ladungsfluktuationen der hydrophoben Oberfläche d) Ladungsfluktuationen durch die Ausbildung von inselartigen Bilayern	145
7.3 Biplot Leitungswasser	147
7.4 Prüfung möglicher Korrelationen vor bzw. nach Spülen für die Entnahmestelle	147
7.5 Verlauf der Leitfähigkeit- und Kationkonzentrationsmessung	148
7.6 Prüfung möglicher Korrelationen vor bzw. nach Spülen für die Entnahmestelle „Polymerisationslabor“	148
7.7 Verlauf der Leitfähigkeit- und Kationkonzentrationsmessung über den Messzeitraum für die Entnahmestelle „Polymerisationslabor“	149
7.8 Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Haltezeiten im hydrophobierten PS- H_2O - Al_2O_3	150
7.9 Kontaktflächen (oben) und Penetrationstiefen (unten) bei Variation von reduziertem E-Modul E^* , Adhäsionsarbeit E_{adh}^A und Anpresskraft F_L für unterschiedliche Partikelradien	150
7.10 Vergleich vollständige und reduzierte Verteilung	153
7.11 Oben: Schemata der computergenerierten Halbkreise/ Kreissegmente für die Berechnung der p-Werte aus den sich ergebenden z-Werten; unten: Resultate nach jeweils 1000facher Ziehung	153
7.12 Auftragung der gemittelten Kontaktwinkel über den ermittelten Rauheitsparametern	156
7.13 Verläufe der abstandsabhängigen polaren Kräfte für unterschiedliche Partikelradien (links), Wechselwirkungsenergien (mittig) und Abklinglängen (rechts)	157
7.14 Haftkraftverteilung hydrophober Alumina-Filter und -Partikel in DI-Wasser, welche zur Abschätzung möglicher Redispergiereffekte aufgrund von hydrodynamischen Kräften genutzt wurde	158
7.15 Im Laufe der 2. Förderperiode des SFB 920 untersuchte Filtermaterialien	159

7.16 Im Laufe der 2. Förderperiode des SFB 920 untersuchte Filtermate- rialien	159
7.17 Im Laufe der 2. Förderperiode des SFB 920 untersuchte Filtermate- rialien	160
7.18 Temperaturkurven der beiden Probenhalterungen	164
7.19 Ergänzungen zu HTAFM-Ergebnissen bei Deformation	164
7.20 Beispiele VAN DER WAALS-Kräfte zwischen PS und Si-Wafer bei Kon- taktvariation nach HTAFM-Versuchen	165
7.21 Kraftverläufe Beispieldatensatz nach Rabinovich-Modellen	166
7.22 Kraftverläufe Beispieldatensatz nach Rabinovich-Modellen mit $\lambda = 4r$	167
7.23 VAN DER WAALS-Kräfte bei zwei realen Oberflächen	168
7.24 retardierende HAMAKER-Konstanten für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Luft}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Luft-H}_2\text{O}$ und $\text{Luft-H}_2\text{O-Luft}$	170
7.25 Vergleich Distanzen der 5 Fälle	172
7.26 Vergleich HAMAKER-Konstanten der 5 Fälle	173
7.27 Vergleich VAN DER WAALS-Kräfte der 5 Fälle	174
7.28 Einflussfaktoren p_0 und L bei den Kapillarkraftmodellen von AT- TARD, HAMPTON und THORMANN/BUTT	175
7.29 Beispiel zur automatisierten Auswertung von AFM-Scans mit Nanob- lasen auf einer hydrophoben Aluminaoberfläche unter Variation des Thesholds	175
7.30 Beispiel einer computergestützten Bestimmung der Nanoblasen-Partikel- Kontakte zweier rauer Oberflächen (Polystyrol-Substrat)	176
7.31 Verlauf der Partikelkrümmung entlang der x-Achse bis $5\text{ }\mu\text{m}$ für drei Partikelgrößen	177
7.32 Ergebnisse Partikel-Blase-Kontakte bei Variation des rauen Partikels	178
7.33 Haftkraftverläufe nach dem DAGASTINE-COOPER-Modell für Al_2O_3 , CT3000/CT3/T60-64, MR70(nano Al_2O_3 und Spinell)	179
7.34 Erster Ansatz zur Ermittlung der Kapillarkraftverteilung ohne Snap In	180

Tabellenverzeichnis

2.1	Ranking der weltweiten Institutionen	3
2.2	typische Reinheitsgrade für verschiedene Stahlqualitäten	7
2.3	Daten SFB 920-relevante Metallschmelzen	9
2.4	Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Feststoffs	21
2.5	Literaturdaten von Oberflächenenergien für Wasser	22
2.6	Literaturdaten ([I-6]) θ abh. von p^{tot} im Al-Al ₂ O ₃ -System	24
2.7	Gegenüberstellung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen idealen Geometrien (L « R)	30
2.8	Übersicht Daten nanobubbles	37
2.9	Übersicht Kapillarmodelle für Nanoblasen	38
2.10	Parameter für die Sinterkinetik	41
2.11	Übersicht der in der Arbeit verwendeten Rauheitskenngrößen	43
2.12	Zusammenstellung von häufig genutzten Modellen zur Beschreibung von VAN DER WAALS- Kräften zwischen rauen Oberflächen aus der Literatur	44
3.1	Rohdichten und Porositäten der Substrate	51
3.2	gemittelte Rauheiten der Proben (Tastschnittverfahren, je 20 Einzelmessungen)	51
3.3	Daten der genutzten Flüssigkeiten zur Bestimmung von Oberflächenenergien	53
3.4	Eigenschaften verwendeter Cantilever für Scans und Haftkraftmessungen	57
3.5	nach LIFSHITZ bestimmte nicht-retardierende HAMAHER-Konstanten für M-Vakuum-M	58
3.6	nach LIFSHITZ bzw. über Kombinationsregeln bestimmte nicht-retardierenden HAMAHER-Konstanten für M-Wasser-M und M-Wasser-Luft; optische Daten für Wasser von GINGELL et al. (G), HOUGH et al. (H) bzw. BERGSTRÖM (B)	59
3.7	nach LIFSHITZ bestimmte nicht-retardierende HAMAHER-Konstanten für untersuchte Systeme	59
4.1	Reduzierte E-Moduln, TABOR-Parameter, Kontaktradii, -flächen und Penetrationstiefen	64
4.2	Übersicht Anteile abgelehnter statistischer Tests der untersuchten Filtermaterialien	70
4.3	Ergebnisse Bilddatenauswertung der Filtermaterial-Scans bezüglich der Rauheitskenngrößen R_a , R_z und rms	75
4.4	Gemittelte Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf den silanierten Filtermaterialien	77

4.5	Vergleich Oberflächenenergie bei verschiedenen Stoffdaten, γ in mN/m	79
4.6	gemittelte Kontaktwinkel verschiedener Alkane auf den silanisierten Filtermaterialien	83
4.7	aus Oberflächenenergien bestimmte HAMAKER-Konstanten nach dem FOWKES-Ansatz; EoS = Equation of State	85
5.1	Vergleich einiger Kraftminima und dazugehörige Rauheitswerte für das RUMPF- und HOFFMANN-Modell	114
7.1	Zusammensetzung Schlicker der gegossenen Filtermaterialien	145
7.2	Zusammensetzung Schlicker der Filter-Beschichtungen	146
7.3	Zusammensetzung Schlicker der kohlenstoffgebundenen Filtermaterialien	146
7.4	Kennwerte Leitungswasser	147
7.5	HAMAKER-Konstanten ohne und mit Berücksichtigung gemessener Kationenkonzentrationen beispielhaft für die Entnahmestelle „Oberer Arbeitssaal“	149
7.6	p-Werte gescannter MR70-Proben unterschiedlicher Auflösung bzw. Scan-Größe	154
7.7	p-Werte aller Aufnahmen der Al_2O_3 -Proben für Rohbilder und nach der Bildbearbeitung „Ableitung“ (nicht signifikante Ergebnisse sind fett hervorgehoben)	155
7.8	p-Werte aller Aufnahmen der Al_2O_3 -Proben für Rohbilder und nach der Bildbearbeitung „Regression 1./2. Ordnung“ (nicht signifikante Ergebnisse sind fett hervorgehoben)	155
7.9	relevante Werte zur Ermittlung des reduzierten E-Moduls in GPa, Adhäsionsarbeit und TABOR-Parameter	157
7.10	Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der TiO_2 -Beschichtung sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung	160
7.11	Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der Filtermaterialien sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung	161
7.12	Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der Filtermaterialien sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung	162
7.13	Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der Filtermaterialien sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung	163
7.14	Vergleich experimentelle Ergebnisse Partikel PS3 mit theoretisch berechneten Werten	169
7.15	Vergleich experimentelle Ergebnisse Partikel PS4 mit theoretisch berechneten Werten	169
7.16	Ergebnisse normierte VAN DER WAALS-Kräfte bei unterschiedlicher Zugänglichkeit einer Nanoblase	174
7.17	Ergebnisse Beladung von Beispieloberflächen mit Nanoblasen aus AFM-Scans	176

1 Einleitung

Die Aufreinigung von Metallschmelzen spielt eine wichtige Rolle bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Produkte, da Verunreinigungen vor allem die Gießbarkeit und Verarbeitbarkeit der Schmelze sowie die mechanischen Eigenschaften des Werkstücks negativ beeinflussen können [7-12]. Untersuchungen von YANG et al. zeigen, dass bereits Einschlüsse ab Primärpartikelgrößen von etwa $5\text{ }\mu\text{m}$ bruchauslösend wirken können [13]. Ein Beispiel ist dabei die Entgleisung eines ICE3 in Köln aufgrund einer durch agglomerierte, nicht-metallische Inklusionen ausgelösten Achsbruchs [14]. Verunreinigungen in Metallschmelzen können dabei ganz unterschiedlicher Natur sein: Es kann sich um endogene oder exogene nichtmetallische Inklusionen handeln, Spurenelemente, aber auch ungelöste Gase wie beispielsweise Wasserstoff in Aluminiumschmelzen welche Lunker im Gussstück verursachen können. Aus diesem Grund werden bereits verschiedene Verfahren zur Reinigung der Metallschmelzen, unter anderem die Spülgasbeaufschlagung, die Abstehtbehandlung oder auch die Filtration, angewandt [15-19]. Gerade bei Einschlüssen kleiner $50\text{ }\mu\text{m}$ sind Spülgasaufreinigung und Abstehtbehandlung nicht effektiv, sodass die Metallschmelzefiltration die Methode der Wahl ist. Der Sonderforschungsbereich 920 (SFB 920), in dessen Rahmen diese Arbeit entstand, hat es sich zum Ziel gesetzt die Effizienz der Metallschmelzefiltration zu verbessern und dabei ein tieferes Verständnis der wirkenden Filtrationsmechanismen zu erlangen. Hierbei kommen keramische Tiefenfilter zum Einsatz. Neben Transportmechanismen der Inklusionspartikel hin zur Filterwand sind vor allem die Haftmechanismen am Filter von entscheidender Bedeutung für die Abscheideeffizienz. Eine Möglichkeit der Verbesserung der Filtrationseffizienz ist demnach ein tieferes Verständnis der Partikelhaftung an der Filteroberfläche.

Aufgrund einiger Eigenschaften der Metallschmelzen, beispielsweise der sehr hohen Schmelztemperatur, ist es nahezu unmöglich Haftmechanismen unter Realbedingungen zu untersuchen. Deshalb wird in der vorliegenden Arbeit ein in der ersten Förderperiode des SFB entwickeltes Modellsystem für die relevanten experimentellen Untersuchungen genutzt. Schon in dieser ersten Förderperiode zeigte sich ein zum Teil signifikanter Einfluss der Oberflächenrauheit und Benetzbarkeit der Filtermaterialien auf die Haftkräfte [20], welcher in dieser Arbeit detailliert untersucht werden soll. Zunächst werden Rauheiten beschrieben und ein Lösungsansatz zur einheitlicheren Beschreibung von Rauheitsparametern vorgestellt. Oberflächenenergieverteilungen aus Kontaktwinkeldaten der Filtermaterialien werden anschließend kritisch diskutiert. Über Rasterkraftmikroskopie erfolgt an ausgewählten Filtergeometrien des SFB 920 eine Abschätzung der Einflussfaktoren Benetzbarkeit, Rauheit, Gasübersättigungsgrad sowie Temperatur auf Haftkräfte bzw. Haftmechanismen. Im Modellierungspart wird auf die beiden wesentlichen Haftmechanismen, welche auch bei der Metallschmelzefiltration vorkommen, eingegangen und theoretische mit den

experimentellen Ergebnissen verglichen. Damit wird eine Verbesserung der Abscheideeffizienz von Inklusionspartikeln bei der Metallschmelzefiltration möglich, was eine Erhöhung der Produktqualität zur Folge hat.

2 Stand der Technik

In diesem Kapitel wird der Prozess der Metallschmelzefiltration beschrieben sowie das entwickelte Modellsystem erläutert. Anschließend wird kurz in die Thematik der Rasterkraftmikroskopie und die in dieser Arbeit eingesetzten Techniken eingeführt. Daraufhin werden Benetzungsphänomene und Theorien zur Bestimmung der Oberflächenenergien behandelt. Schließlich werden der momentane Forschungsstand bezüglich der Haftkräfte von Partikeln auf glatten sowie auf rauen Oberflächen dargestellt und etablierte Modelle diskutiert.

2.1 Reinigung von Metallschmelzen

2.1.1 Stellung des Sonderforschungsbereichs 920 innerhalb der Thematik der Metallschmelzereinigung

Der SFB 920 an der TU Bergakademie Freiberg beschäftigt sich seit 2011 interdisziplinär mit der Erforschung intelligenter Filterwerkstoffe und -systeme zur Aufreinigung von Metallschmelzen und der damit verbundenen Einstellung exzellenter Bauteileigenschaften für Produkte der Leichtbauindustrie und Sicherheitskonstruktion. Ziel ist es, sowohl durch funktionale Filteroberflächen (welche aktive und reaktive Beiträge berücksichtigen), aber auch ein optimiertes Filterdesign bis an die Leistungsgrenze der Werkstoffe auf Basis Stahl, Eisen, Aluminium und Magnesium vorzudringen. Dies ermöglicht eine höhere Materialeffizienz aufgrund der längeren Lebensdauer und eine Reduzierung des benötigten Energieaufwandes sowie der CO₂-Emission, da weniger Material aufgewendet werden muss.

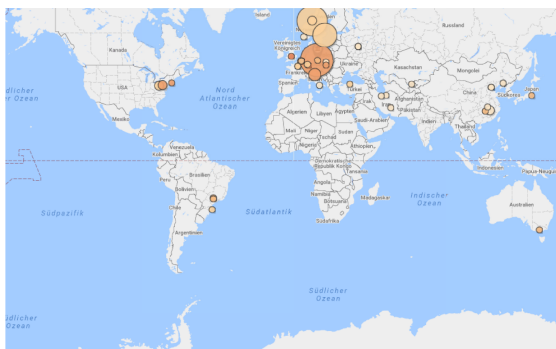


Abbildung 2.1: über SciVal gewichtete Zitierhäufigkeit weltweit

Position	Institution
1	TU Bergakademie Freiberg
2	NTNU
3	Royal Institute of Technology
4	University of Padova
5	SINTEF
6	Alcoa Technical Center
7	Nanchang Hangkong University
8	Karlsruhe Institute of Technology
9	RAS
10	Rio Tinto

Tabelle 2.1: Ranking der weltweiten Institutionen

Der SFB 920 gliedert sich dabei in die Projektbereiche A (Erforschung der Filterwerkstoffe und Untersuchung der Reaktionsmechanismen), B (Modellbildung und Simulation der Filtrations- und Strömungsmechanismen in Abhängigkeit von Filter-

struktur, -system und -prozess durch experimentelle Arbeiten und Verständnis der Mikroprozesse) und C (Untersuchung der gereinigten Gussteile hinsichtlich ihrer werkstofflichen Eigenschaften), sodass eine ganzheitliche Erforschung der Thematik erfolgen kann. Eine entsprechende Recherche mittels eines Forschungsinformationssystems (SciVal) in 04/2018 ergab, dass sich - neben der TU Bergakademie Freiberg - im Zeitraum 2012-2018 nur die NTNU in Trondheim, Norwegen sowie das Royal Institute of Technology in Stockholm, Schweden mit der Thematik der Metallschmelzefiltration mittels keramischer Schaumfilter in ähnlichem Maße beschäftigt haben. Dabei lag der Forschungsschwerpunkt vor allem auf der Untersuchung verschiedener Filterbeschichtungen bei der Aluschmelzefiltration (Chemismus und damit verbundener Benetzbarkeit, Abscheideeffizienz bei Batchversuchen), der Durchströmung der Filter sowie dem elektromagnetischen Priming [21-25].

Bei den in den ersten beiden Förderperioden des SFB 920 hauptsächlich untersuchten Metallschmelzen handelt es sich um einen Vergütungsstahl (42CrMo4/1.7225) sowie eine Aluminiumlegierung (AlSi7Mg, A356), weswegen nachfolgend exemplarisch auf diese Schmelzen eingegangen wird und dort auftretende Effekte in einem Modellsystem untersucht werden.

2.1.2 Inklusionen in Metallschmelzen - Schmelzprozess, relevante Einschlusstypen und Problematik verunreinigter Gussprodukte

Primäraluminium wird in einem zweistufigen Prozess gewonnen, wobei Aluminiumoxid zunächst über das BAYER-Verfahren aus Bauxit extrahiert wird: Bauxit wird gemahlen, um eine entsprechend große spezifische Oberfläche für die anschließende Reaktion unter erhöhtem Druck und Temperatur mit Natronlauge zu gewährleisten. Das Aluminiumhydroxid löst sich nach $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{NaOH} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + [\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, wobei die Abtrennung des Rotschlammes (also der ungelösten Verunreinigungen, vorrangig Eisenverbindungen) über Sedimentation und Filtration erfolgt. Der Rotschlamm wird gewaschen um Na_2O zu entfernen, anschließend eingedickt und Rotschlammteichen bzw. Deponien zugeführt, was zu einer erheblichen Umweltbelastung führt und die Verwendung von Sekundäraluminium auch aus ökologischer Sicht lukrativ werden lässt. Durch Reduzierung der Temperatur und Zugabe fester Aluminiumhydroxidpartikel als Impfkern wird $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausgefällt und schließlich mittels Drehrohrföhrfen bzw. Wirbelschichttechnologie zu Al_2O_3 kalziniert. Über den HALL-HÉROULT-Prozess wird das Aluminium über Schmelzflusselektrolyse gewonnen, wobei durch Zugabe von Kryolith (Na_3AlF_6) die Temperatur zur Trennung von Aluminium und Sauerstoff deutlich gesenkt werden kann. Das Metall wird schließlich von den Elektrolysezellen in mehreren Schritten in die Gießhalle überführt und zusammen mit eingebrachten Legierungselementen in je nach Produktanforderung entsprechenden Öfen verarbeitet. Das Recycling von Aluminium zur Erzeugung von Sekundäraluminium benötigt nur einen Bruchteil der Energie verglichen mit der Produktion von Primärmetall bei gleichzeitiger Einsparung von Treibhausgasen und wird deshalb in den Industrienationen seit den letzten Jahrzehnten kontinuierlich weiterentwickelt, wobei zwei Richtungen verfolgt werden: Schmelzbetriebe verwenden Aluschrotte zumeist ohne vorherige Präparation direkt unter Toleranz einer

größeren Menge nichtmetallischer Verunreinigung. Raffinerien hingegen nutzen vor-sortierte Schrotte, bei welchen nichtmetallische Komponenten mechanisch entfernt wurden und können durch gezieltes Mischen von Schrotten bzw. Zugabe von Primäraluminium die Metallqualität verbessern. Eine ausführliche Beschreibung aller oben genannten Prozessschritte mit Beispielen bestehender Anlagen findet sich in [15].

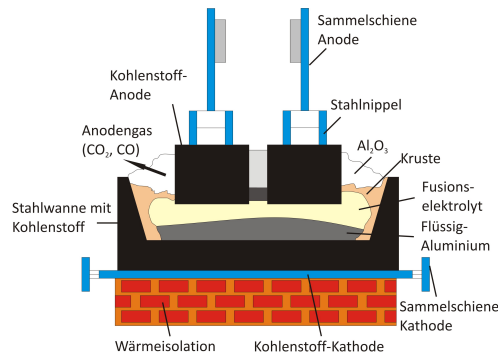


Abbildung 2.2: Schmelzelektrolyseofen zur Herstellung von Aluminium

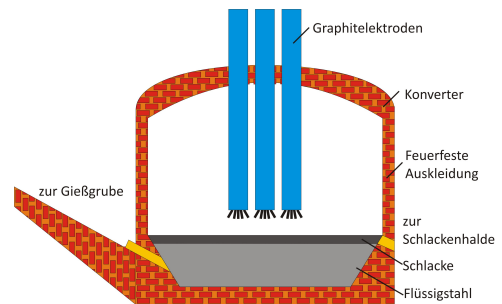


Abbildung 2.3: Elektroofen zur Erzeugung von Stahl

Die Herstellung von Stahl erfolgt über zwei Verfahrenswege, entweder wird der Stahl aus Eisenerz oder aus Stahlschrotten hergestellt [26]. Bei der Eisenerz-basierten Route wird zumeist über den Hochofenprozess das oxidische Eisenerz durch Reduktion zu Roheisen umgewandelt. Dabei wird der Hochofen von oben abwechselnd mit Möllern (Eisenerz und Zuschläge) und Koks chargiert. Durch Zuführung von heißer Luft (1200 °C) von unten verbrennt der Kohlenstoffträger, es wird die nötige Reaktionswärme bereitgestellt und es entsteht mit dem im Eisen vorhandenen Sauerstoff CO. Schlacke und flüssiges Roheisen werden periodisch abgestochen und getrennt der Roisentorpedopfanne bzw. Schlackenpfanne zugeführt. Das Frischen erfolgt anschließend im Konverter (z.B. LD-Konverter); dabei werden Begleitelemente wie C, Si, S und P durch Einblasen von Sauerstoff oxidiert, schwimmen in die Schlacke auf und es wird Rohstahl erzeugt, dem in der Stahlpfanne Legierungselemente hinzugefügt werden können. Dem Konverter werden häufig Schrotte hinzugegeben, um die Prozesstemperatur niedrig zu halten. Stähle auf Schrottbasis werden zumeist im Lichtbogenofen oder Induktionsofen erschmolzen. Beim Lichtbogenofen kommen Einschlacken- bzw. Zweischlackenverfahren zum Einsatz, wobei beim Einschlackenverfahren ausschließlich gefrischt wird (dies vermehrt in Doppelgefäßanlagen) und die Fertiglegierung mit Schlußdesoxidation erfolgt. Beim Zweischlackenverfahren wird zusätzlich entschwefelt und der Phosphorgehalt gesenkt sowie raffiniert. Induktionsofen zeichnen sich wiederum durch ihre homogene Badzusammensetzung aus, jedoch fördert die Badbewegung die unerwünschte fortlaufende Berührung zwischen Schmelze und Atmosphäre bzw. Ofenauskleidung. Durch nachgeschaltete Prozesse wird gefrischt, entschwefelt, es erfolgt eine Entphosphorung und Refinement. Unabhängig von der gewählten Route kommen als Desoxidationsmittel v.a. Aluminium und Titan zum Einsatz. Eine ausführliche Beschreibung aller Prozessschritte bei der Stahlerzeugung sowie Auslegung der Anlagen findet sich in [27]. ROESCH et

al. [28] geben eine Übersicht zu gängigen Gießverfahren und Güteeigenschaften. Im Zuge steigender Produkthanforderungen aus der Gießereiindustrie ist eine möglichst hohe Metallqualität bei geringer Ausschussrate anzustreben. Dies wird nur durch die Entfernung nichtmetallischer Einschlüsse möglich. Prinzipiell kann man diese Verunreinigungen in gelöste Gase wie beispielsweise Wasserstoff, Stickstoff oder Sauerstoff, Spurenelemente wie zum Beispiel Alkalien und partikuläre Verunreinigungen einteilen. APELIAN et al. [29] untergliedern die partikulären Einschlüsse weiterhin in endogene und exogene Verunreinigungen. Exogene Verunreinigungen treten vor allem durch Ausbruch des Feuerfestmaterials, Reaktionen mit der Ofenatmosphäre oder Schlacken-Entrainment auf und weisen häufig Partikelgrößen $> 20 \mu\text{m}$ auf [30]. Durch moderne Ofenauslegung lässt sich dieser Einschlusstyp auf ein Minimum reduzieren. Endogene Einschlüsse sind dagegen das Produkt unterschiedlicher Mechanismen innerhalb der Schmelze. Auch wenn die nachfolgende Auflistung eine Einschlüsseinteilung für Stahlblockguss wiedergibt, kann die prinzipielle Erzeugung von Inklusionen auch auf andere Metallschmelzen übertragen werden. Primäre Inklusionen entstehen sofort nach Zugabe von Desoxidationsreagenzien (zum Beispiel Al_2O_3 nach Zugabe von Al bei der Stahlschmelzebehandlung oder durch Reaktion mit Luftsauerstoff), weit oberhalb der Liquidustemperatur der Schmelze. Diese stellen den Hauptanteil der partikulären Einschlüsse. Sekundärinklusionen werden beim Abkühlen der Schmelze auf Liquidustemperatur aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Desoxidationsreaktion erzeugt, wobei tendenziell kleinere Einschlüsse als bei primären Inklusionen entstehen ($< 10 \mu\text{m}$). Die Konzentration gelöster Gase steigt, jedoch sinkt die Löslichkeit dieser in der Schmelze und es werden Einschlüsse wie beispielsweise Al_2O_3 , SiO_2 , AlN oder auch TiN bei Stahl- oder MgO , MgAl_2O_4 und AlN bei Aluminiumschmelzen gebildet. Sie sind zumeist mehrphasig, da sie wiederum als Keimstellen für neue Einschlüsse dienen können [31, 32]. Tertiäre Inklusionen entstehen wie Sekundärinklusionen aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Gaslöslichkeit, jedoch scheiden sich die Desoxidationsprodukte hier zwischen Liquidus- und Solidustemperatur aus. Quarternäre Inklusionen, hervorgerufen durch Diffusionsvorgänge unterhalb der Erstarrungstemperatur, sind dagegen nur in geringer Zahl vorhanden [33]. Das Wachstum der feinen Einschlüsse in der Schmelze ($< 1 \mu\text{m}$) wird maßgeblich durch lokale Thermodynamik, OSTWALD-Reifung, Diffusion der desoxidierten Elemente und Sauerstoff, BROWN'sche Kollision und Zugabe bestimmter Elemente (z. B. Te in Stahlschmelze [34], Mn in Aluschmelze [35]) bestimmt [36–38]. Laminare, aber vor allem turbulente Kollisionen lassen Einschlüsse auf $> 1 \mu\text{m}$ anwachsen [37]. Die Form der oxidischen Inklusionen ist dabei sehr variabel [39]. Al_2O_3 -Einschlüsse in Stahlschmelzen weisen beispielsweise in Abhängigkeit der Sauerstoffkonzentration, De-/Reoxidation sowie durch OSTWALD-Reifung sphärische (singulär), dendritische (typische dreidimensional, multipel), korallenartige, plattige (gut entwickelte zweidimensionale Kristallstruktur) oder auch facettenförmige (gut entwickelte dreidimensionale Kristallstruktur) Formen auf und können Cluster bilden. SiO_2 -Inklusionen besitzen dagegen meist sphärische Form oder bilden Cluster, ebenso wie gebildete Spinelle und Eisenoxide. In Aluminiumschmelzen treten beispielsweise Al_2O_3 - oder auch MgAl_2O_4 -Einschlüsse in Form von partikulären Inklusionen, Agglomeraten bis hin zu Filmen auf. Zur Filmbildung kommt es dabei, wenn sich die nicht mit der Schmelze benetzten Oxidhaut-Seiten durch

Turbulenzen zusammenfalten und in die Schmelze gelangen [40]. Die Clusterbildung wird, unabhängig ob Stahl- oder Aluminiumschmelze, auf die sehr schlechte Benetzung der Schmelze mit den partikulären Einschlüssen zurückgeführt. Die Thematik der Benetzbarkeit (auch von Metallschmelzen) wird in den Kapiteln 2.3 und 2.4 erläutert. Durch Clusterbildung können auch feine Einschlüsse mit Primärpartikelgröße $< 5 \mu m$ zu Agglomeraten mit einer Größe $> 100 \mu m$ anwachsen. Bis auf den Einsatz von Kornfeinern wie beispielsweise Bor in Aluminiumschmelzen wirken sich nicht-metallische Inklusionen in der Regel negativ auf die mechanischen Eigenschaften (z. B. Festigkeit und Ermüdungslebensdauer), das Zäh-/Spröbruchverhalten, die Korrosionsbeständigkeit, die Rissbildung, die Spanbarkeit, Schweißeigenschaften und die Verarbeitbarkeit beim Finishing aus [41]. Dabei spielen auch die Anzahl, Form und der Abstand der Inklusionen, unterschiedliche Elastizitätskonstanten sowie thermische Expansionskoeffizienten von Metall und Einschluss und die Haftung des Einschlusses in der Metallmatrix eine Rolle [42–45]. Prinzipiell kann festgestellt werden, dass besonders Oxidhäute in Aluschmelzen [40] und vor allem große partikuläre Einschlüsse (Einzelpartikel oder Cluster) die mechanischen Eigenschaften negativ beeinflussen bzw. bruchauslösend wirken [31, 46], weswegen es beispielsweise für unterschiedliche Stahlgusshalbzeuge entsprechende Reinheitsanforderungen gibt. Eine Übersicht dazu ist in nachfolgender Tabelle aufgeführt. Der Einfluss der Einschlüsse auf die Materialeigenschaften ist auch von der Lage dieser abhängig, so weisen Einschlüsse an der Gussstückoberfläche, verglichen mit Inklusionen im Bulk, ein höheres Zerstörungspotenzial auf [47].

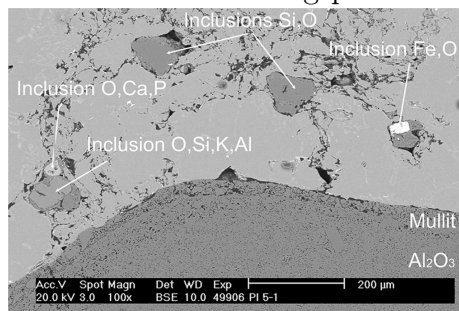


Abbildung 2.4: Einschlüsse in einer Alulegierung, siehe [32]

Stahlprodukt	maximal zulässige Einschlussgröße
Autoblech	100 μm
Dose	20 μm
Stahlrohr	100 μm
Kugeln für Kugellager	15 μm
Dünnbramme	13 μm (Primär), 200 μm (Cluster)
Draht	20 μm

Tabelle 2.2: typische Reinheitsgrade für verschiedene Stahlqualitäten

2.1.3 Möglichkeiten der Metallschmelzereinigung

Neben einer Vermeidung von Einschlussbildung durch eine intelligente Auslegung des Gießsystems (hier werden Turbulenzen, welche zur Bildung neuer Oxidhäute führen würden, reduziert) [18, 48] und der Reduzierung von Wasserdampf sowie feuchter Rohmaterialien wird ebenso die Entfernung der Einschlüsse großindustriell verwirklicht. Als gängige Verfahren kommen dabei bei Metallschmelzen vor allem die chemische, die Absteht-, die Spülgasbehandlung (häufig auch als Flotation bezeichnet) und die Filtration zum Einsatz, in einigen Fällen aber auch Koksbetten [49], speziellere Entgasungsverfahren (Vakuum [27] bis hin zur Ultraschallbehandlung [50]) sowie Destillations- und Segregationsverfahren [51]. Je nach Anwendungsfall können die Prozessschritte und -parameter stark variieren, sodass nachfolgend nur

eine allgemeine Beschreibung der industriell am häufigsten genutzten Methoden erfolgt. Ausführliche Beschreibungen finden sich in der Fachliteratur, zum Beispiel in [15, 17, 51–53].

Die Zugabe von Flussmitteln zur Behandlung von Metallschmelzen ist eine gängige Methode in der Industrie. Dabei werden der Schmelze entweder Chemikalien (zumeist anorganische Salze wie beispielsweise KCl , NaCl , AlCl_3 bei Aluschmelzen) oder Gase zugeführt, um eine Oxidation zu vermindern (sogenannte Abdeckmittel), bestimmte Elemente leichter in die Schlacke zu überführen, gelöste Gase zu entfernen, die Benetzbarkeit der Schmelze zu erniedrigen, wodurch oxidische Einschlüsse anschließend leichter abgetrennt werden können oder auch um Elemente wie zum Beispiel Mg , Ca oder Li zu binden, welche in einem nachgeschalteten Prozess abgetrennt werden müssen. Zur Effizienzsteigerung werden große Mengen Flussmittel benötigt; außerdem entstehen häufig toxische Gase [51, 54].

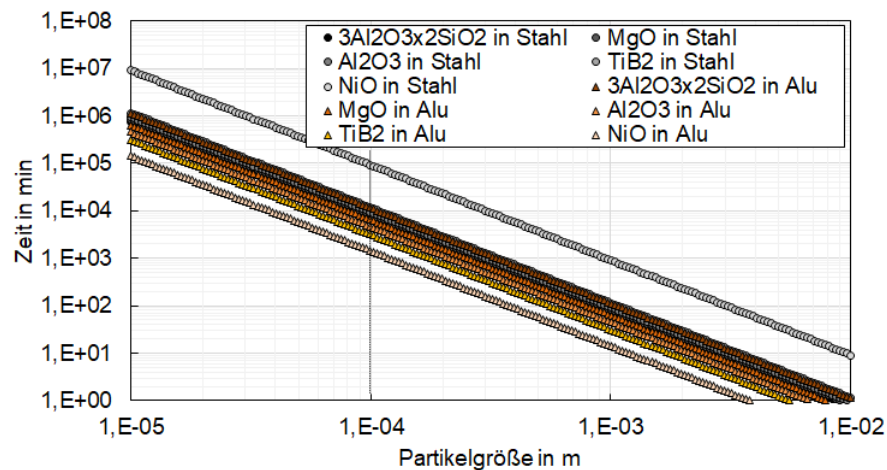


Abbildung 2.5: benötigte Zeit für den Auftrieb an die Badoberfläche bei Stahlschmelze bzw. Sedimentation bei der Aluschmelze für gängige Inklusionen unterschiedlicher Partikelgröße

Die Entfernung nichtmetallischer Einschlüsse und Gase, wie beispielsweise Wasserstoff, über Flotation/Spülgasbehandlung ist einer der meistgenutzten Prozesse bei der Aufreinigung von Metallschmelzen. In der Regel werden feinverteilte Blasen eines inerten (z.B. Stickstoff, Argon) und/oder reaktiven (z.B. Chlorgas bei Aluschmelzen) Gases eingetragen und steigen auf. Die Einschlüsse kommen in Kontakt mit den Blasen und bilden Heterokoagulate. Die Reinigungseffizienz ist neben den Schmelze- und Einschlusseigenschaften von der Kontaktzeit, der Gasmenge, der angebotenen Oberfläche und auch der Verteilung der Blasen abhängig, denn die Blasen wachsen während ihres Aufstieges durch die geringere Drucksäule und Koaleszenzereignisse an. Über Spülgasbehandlung kann auch eine Entgasung der Schmelze erfolgen, wobei die gelösten Gase mit dem eingebrachten Gas reagieren bzw. in Lösung gehen [52]. Die Blasen können dabei durch chemische Reaktion von Pulver- oder Pelletzugaben, über Gaslanzen, Spülsteine oder Rotor-Stator-Systeme [17, 55–57] eingebracht werden.

Eine simple Methode zur Reinigung ist die Abstehtbehandlung der Schmelze, wobei

hier die unterschiedlichen Dichteigenschaften von Schmelze und Einschluss ausgenutzt werden. Nichtmetallische Einschlüsse mit geringerer Dichte als die Metallschmelze steigen auf, während Inklusionen mit höherer Dichte sedimentieren. Wird die Schmelze bei niedriger Temperatur für eine gewisse Zeit gehalten, können Gase wie beispielsweise H_2 entfernt werden. Die Methode ist hinsichtlich der entfernbaren Partikelgrößen auf Partikel $> 100 \mu m$ beschränkt, da eine lange Haltedauer auch aus ökonomischer Sicht nicht praktikabel ist. In Abbildung 2.5 sind in Abhängigkeit von der Partikelgröße berechnete Auftriebs- bzw. Absinkzeiten für eine herkömmliche Stahlschmelze bzw. Aluminiumschmelze aufgeführt, wobei die Partikelgeschwindigkeit stationär in laminarer Umströmung angenommen wird und sich die notwendige Zeit auf eine Höhe von $1,5 m$ bezieht. Genutzte Daten zur Berechnung finden sich in der nachfolgenden Tabelle (nach [58, 62]):

Tabelle 2.3: Daten SFB 920-relevante Metallschmelzen und Vergleich mit Wasser sowie Dichten gängiger Einschlüsse

Material	T in °C	ρ in kg/m^3	γ in mN/m	η in $mPa \cdot s$	Einschluss	ρ in kg/m^3
Aluminium	660	2700	1050	1,245	$3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	3200
Stahl	1600	6981	1880	6,213	MgO	3600
Kupfer	1084	8960	1260	4,250	Al_2O_3	3940
Magnesium	650	1700	559	1,236	TiB_2	4520
Wasser	20	998	72,8	1,002	NiO	6670

Eine weitere Möglichkeit der Reinigung von Metallschmelzen wird beispielsweise durch den Einsatz von Koksbetten bei Aluminiumschmelzen großindustriell verwirklicht (Anlage DUFI 15, Firma Alusuisse). Hier wird die Schmelze durch Tiefenfiltration und gleichzeitiger Flotation gereinigt. Die Koksbetten bestehen aus Kohle und Korund und können Aluschmelzen bis zu einem Gewicht von $1 t$ aufnehmen, wobei Durchflussraten von bis zu $15 t/h$ realisiert werden. Es kann für Partikelgrößen von $100 \mu m$ eine Reinigungseffizienz von 90% erreicht werden; diese nimmt aber mit kleinerer Partikelgröße drastisch ab. Ein Nachteil der Koksbetten ist, dass diese nach dem Abguss ersetzt werden müssen, was einen erheblichen Zeit- und Kostenfaktor verursacht [63].

Allen genannten Methoden ist gemein, dass feine Inklusionen nur mit geringer Effizienz abgetrennt werden können. Da diese aber, wie bereits oben genannt, durch Agglomeration ebenso schädigend auf die Gussteileigenschaften wirken, schließt sich häufig eine Filtration der Schmelze an, welche im Kapitel 2.1.4 erläutert wird.

2.1.4 Metallschmelzefiltration

Die Metallschmelzefiltration wird seit den 1950er Jahren für Aluminiumschmelzen großindustriell eingesetzt [53, 64]. Die Stahlschmelzefiltration erfolgte hingegen erst später, da es hier verstärkt zum Einfrieren der Schmelze kam, die ursprünglichen Filtermaterialien schnell korrodierten und die Filter eine deutlich höhere Thermoschockbeständigkeit aufgrund der höheren Prozesstemperatur aufweisen müssen [65, 66]. Die Schmelzefiltration wird dabei hauptsächlich in Batchprozessen eingesetzt [67], wobei im Verlauf der 2. Förderperiode des SFB auch ein wechselbarer Filter für die kontinuierliche Stahlschmelzefiltration erfolgreich getestet wurde [68, 69].

In der Regel werden die Filter kurz vor den Gießformen, beispielsweise im Damm eines Verteilers [67] oder im Gießkanal kurz vor der Gusskokille [70] eingebaut. Je nach Gießsystem werden sie von oben bzw. unten horizontal oder vertikal mit Schmelze durchströmt, wobei horizontal eingesetzte Filter häufig leicht geneigt eingesetzt werden um ein Ansammeln von Blasen zu vermeiden [58].

Es wird bei der Metallschmelzefiltration grundsätzlich in drei Mechanismen, der Siebfiltration (Oberflächenfiltration), der Kuchen- und der Tiefenfiltration unterschieden [67], wobei die Tiefenfiltration eine übergeordnete Rolle spielt. Filter die nach diesem Prinzip arbeiten bestehen aus Schüttungen bzw. feinporigem Gewebe, welche zusätzlich gestützt werden müssen oder porösen Strukturen. Im Bereich der Metallschmelzefiltration kommen deshalb keramische Kanal-, Röhren-, Loop-, Spaghetti- und Schaumfilter (ceramic foam filter, CFF) zum Einsatz [66]. Die in dieser Arbeit untersuchten Oberflächen beziehen sich vorrangig auf das Material, welches für die im SFB 920 untersuchten CFF verwendet wird. Die Schaumfilter werden über das SCHWARZWALDER-Verfahren hergestellt [71], eine ausführliche Beschreibung findet sich in [72]. Die Filter zeichnen sich durch eine sehr hohe Porosität aus [70], was zu einem niedrigen Druckverlust (und damit einhergehender guter Durchströmbarkeit) führt [73].

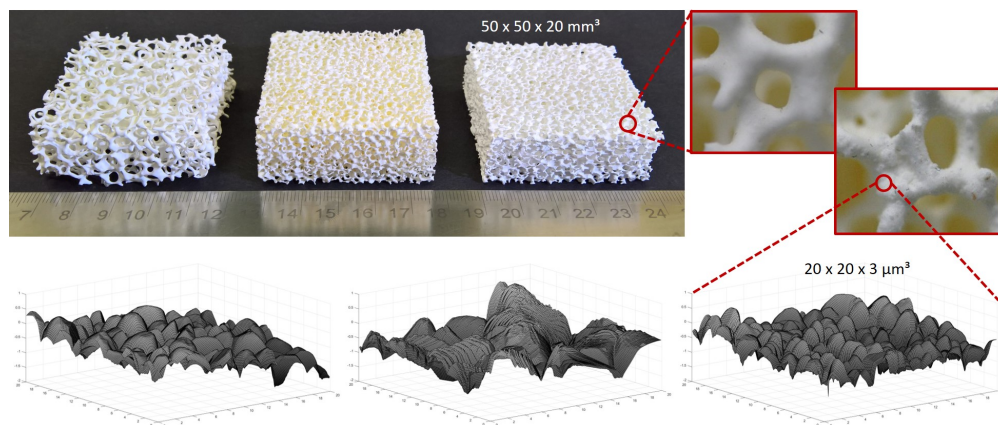


Abbildung 2.6: Beispiel dreier keramischer Schaumfilter unterschiedlicher Porengröße für die Aluminiumschmelzefiltration, Detailausschnitt zweier Keramikfilter bei variierteter Partikelgrößenverteilung der Ausgangsstoffe sowie exemplarische Topografie-Scans von Filteroberflächen

Durch das Verfahren entstehen allerdings relativ ungleichmäßige, anisotrope Schäume, die mit einer großen Varianz der ermittelten Filtrationseffizienz einhergehen. Reproduzierbar 3D-gedruckte Filterstrukturen sollen diesen Effekt in der 3. Förderperiode minimieren [74], um einzelne Mikroprozesse besser quantifizieren zu können. Da vor allem sehr feine Einschlüsse abgetrennt werden sollen, eignen sich Filter welche die Prinzipien der Kuchen- bzw. Oberflächenfiltration verwirklichen aufgrund des damit verbundenen hohen Druckanstiegs kaum (schnelles Clogging des Filters). Trotzdem kann davon ausgegangen werden, dass durch exogene Verunreinigungen oder Agglomeration der Einschlüsse ein kleiner Prozentsatz der abgetrennten Inklusionen auch durch die Siebwirkung des Filters zurückgehalten wird, was beispiels-

weise bei [75] nachgewiesen wurde. Eine Übersicht zu den Filtrationsmechanismen in der Mechanischen Verfahrenstechnik findet sich in [76]. Neben der Separation nicht-metallischer Inklusionen [58] beruhigen die eingesetzten Filter die Strömungsform Schmelze, wodurch deutlich weniger neue Oxide gebildet werden [77]. Die Abscheidung der Partikel am Filter erfolgt in zwei Schritten, dem Antransport und der Haftung. Transportmechanismen werden nach RUSHTON et al. [78] in Siebwirkung (A), Sedimentation (B), Sperreffekt (C), Trägheit (D), Diffusion (E), hydrodynamische (F) und elektrostatische Wechselwirkungen untergliedert, wobei Diffusion und elektrostatische Wechselwirkungen (sofern sich Ladungen ausbilden können) vor allem bei sehr kleinen Partikeln $< 1 \mu m$ relevant sind.

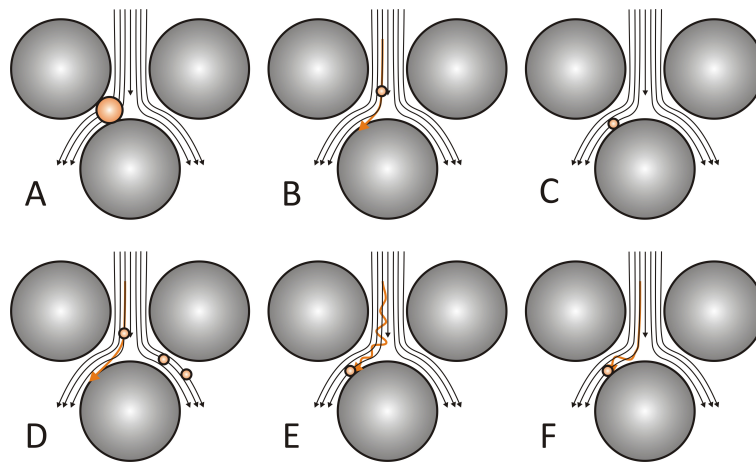


Abbildung 2.7: Übersicht gängiger Transportmechanismen bei der Tiefenfiltration [78]

Zur Siebwirkung kommt es, wenn der Abstand zwischen mindestens zwei Kollektoren kleiner ist als das Partikel, wobei dieser Mechanismus aus bereits genannten Gründen eher unerwünscht ist. Sedimentation tritt bei entsprechend großem Dichteunterschied zwischen Einschluss und Schmelze auf und kann über die Sedimentationskennzahl beschrieben werden. Aufgrund von Gravitation verlässt das Partikel die ursprüngliche Stromlinienbahn und lagert sich am Kollektor ab. Sedimentation tritt v.a. bei großen Partikeln mit hoher Dichte bei niedriger Strömgeschwindigkeit und Viskosität des Fluids auf [79]. Zum Sperreffekt kommt es, wenn der Abstand zwischen Stromlinie und einer Kollektoroberfläche kleiner als der Partikelradius wird, wobei eine Einschnürung der Stromlinien beim Umströmen diesen Mechanismus noch begünstigt. Je höher das Verhältnis von Partikel- zu Kollektorradius, desto stärker tritt der Sperreffekt auf [80]. Antransport durch Trägheit liegt bei Partikeln vor, welche bei Änderung der Stromlinienbahn dieser nicht folgen können. Dieser Mechanismus nimmt mit steigender Strömgeschwindigkeit, Partikelgröße bzw. Feststoffdichte an Relevanz zu [79]. Bei hydrodynamischen Transportvorgängen ist zunächst nach LUCKERT [76] in Kräfte die das Partikel zum Kollektor hin bzw. von diesem wegbewegen zu unterscheiden. Es wird angenommen, dass die Filter im oberen Bereich laminar durchströmt werden, jedoch ist es eher unwahrscheinlich dass von einem einfachen ideal-parabolischen Geschwindigkeitsprofil wie bei der HAGEN-

POISEUILLE-Strömung ausgegangen werden kann ([81–83]): Durch induzierte Scherfelder nach den Kollektoren kommt es zu Verwirbelungen, infolgedessen die Partikel agglomerieren können und/oder sich an der Filterwand abscheiden [84]. Durch eine angepasste Filtergeometrie soll in der 3. Förderperiode des SFB das Potenzial solcher turbulenter Abscheidemechanismen im Detail untersucht werden. Hydrodynamische Hemmung tritt auf, wenn Partikel weg vom Kollektor hin zu Bereichen höherer Geschwindigkeit abgelenkt werden. Dies konnte z.B. als eine der Ursachen für die verminderte Abscheideeffizienz feiner Korkpartikel im Wassermodell identifiziert werden [85]. Ein weiterer Faktor der hydrodynamischen Hemmung ist die viskose Kraft, die als Widerstand der Strömung zwischen Partikel und Filteroberfläche verstanden werden kann (sie stellt also somit keinen Transportmechanismus dar, ist aber für die Filtrationseffizienz von signifikanter Bedeutung [76]). Zur Beurteilung der viskosen Hemmung wurden Modelle entwickelt [86], wobei beispielsweise HEUZEROTH et al. auch die Rauheit der Oberfläche und die damit verbundene Änderung der minimalen Filmdicke untersuchten [87]. Bei kleineren Geschwindigkeiten und dem Auftreten kleiner Blasen an einer Oberfläche, wie sie mit dem genutzten Modellsystem anzutreffen sind, kommt das Hydrodynamik-Modell (bzw. allgemeiner auch für Metallschmelzen formuliert Fluidmechanik-Modell) von NGUYEN et al. [88] infrage, wobei beispielhaft die Abstands-, Geschwindigkeits- und Partikelgrößenabhängigkeit dargestellt werden (Abbildung 2.8).

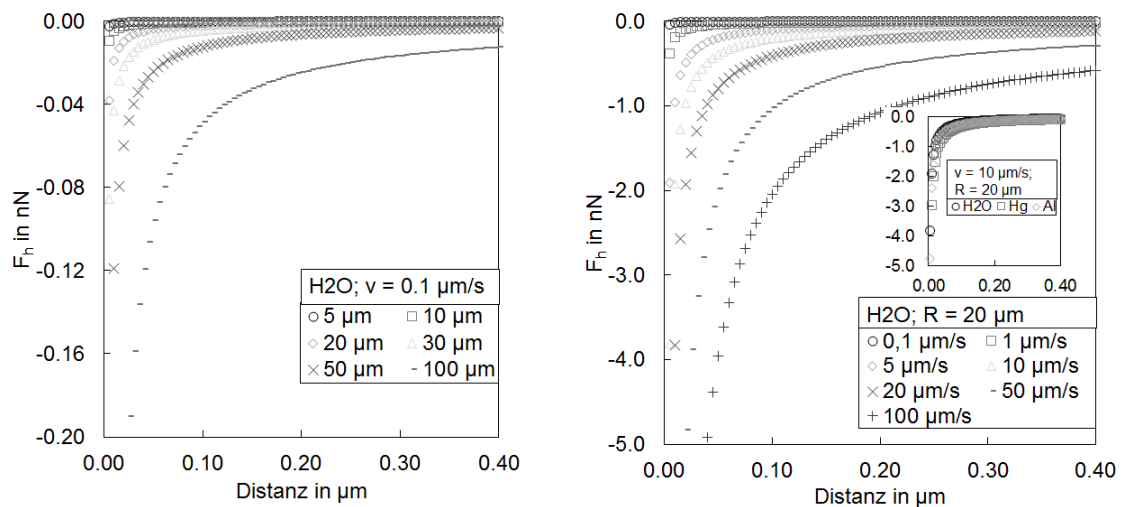


Abbildung 2.8: Einfluss von Partikelgröße und Geschwindigkeit auf die abstandsabhängige hydrodynamische Hemmung bei Partikel-Blase-Kontakt (beispielsweise Mikroblase auf Filtersteg sitzend), das integrierte Diagramm zeigt die Variation bei unterschiedlichen Modellschmelzen (verschiedene Viskositäten)

Neben dem Antransport ist eine genügend starke Haftung der Partikel an der Filterwand essentiell, um den haftungsmindernden Scherkräften der Strömung zu widerstehen und eine Separation aus der Schmelze zu garantieren. Haftkräfte werden im Detail in Kapitel 2.4 behandelt. Für weiterführende Informationen sei hier auf die Arbeiten von HEUZEROTH [83], BAO [58], VOIGT [72] und EMMEL [89] verwiesen,

die sich eingehend mit der Herstellung und Performance der Filter für Alu- und Stahlschmelzefiltration beschäftigt bzw. die Wirkmechanismen der Tiefenfiltration mit keramischen Schaumfiltern untersucht haben.

2.2 Rasterkraftmikroskopie

Eine Weiterentwicklung des Rastertunnelmikroskops ist das 1986 von BINNIG, QUATE und GERBER entwickelte Rasterkraftmikroskop (engl. atomic force microscope, AFM) [90], mit welchem auch nichtleitende Materialien untersucht werden können. Je nach Anwendungsfall können Messungen unter Umweltbedingungen, unter Nutzung spezieller Gasatmosphären, in Flüssigkeit oder unter Vakuum durchgeführt werden. Neben der Surface Force Apparatur (SFA) und des Internen Totalreflexionsmikroskops (TIRM) ist vor allem das AFM das Mittel der Wahl bei der Messung von Haftkräften.

Nachfolgend wird die Funktionsweise, die in dieser Arbeit verwendeten Modi sowie die „colloidal probe technique“ zur Messung von Haftkräften erläutert.

2.2.1 Funktionsweise, Kraftspektroskopie und Imaging

Das Rasterkraftmikroskop nutzt, anders als Licht- und Elektronenmikroskop, atomare Kraftwechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und Messsonde, wobei die Proben punktwise gescannt und später zu einem Komplettbild zusammengefügt werden. Abbildung 2.9 zeigt den grundlegenden Aufbau des Mikroskops und die drei in dieser Arbeit verwendeten Modi. Die Detektion basiert in den meisten Fällen auf dem Lichtzeigerprinzip, seltener erfolgt diese via Piezo oder Kondensator. Piezoaktuatoren werden aufgrund ihrer Eigenschaften zur Bewegung in X-, Y- und Z-Richtung eingesetzt und befinden sich in der Regel im Messkopf oder getrennt in Messkopf und Probenstisch. Ein Lichtmikroskop oder eine Kamera werden häufig zur optischen Grobeinschätzung der Laser- und Cantileverposition genutzt.

Wie in Abbildung 2.9 dargestellt, wird die Messspitze (Cantilever) im *Kontaktmodus* unter Nutzung des Constant Force - Modus je nach repulsiver Krafteinwirkung zwischen Spitze (Tip) und Probe ausgelenkt. Ein Laserstrahl welcher auf das Ende des Cantilevers fokussiert wurde, wird auf einen 4-Quadranten-Photodetektor (PSPD) reflektiert und dient zur Messung der Auslenkung. Die am PSPD als differentielles Signal (Top-Bottom) detektierte Spannung wird auf den Gesamtspannungswert normalisiert um Fluktuationen zu vermeiden und anschließend verstärkt, sodass die nanoskalige Spannung einen Wert im Bereich $\pm 10\text{ V}$ annimmt. Dieses Z-Signal wird nun mit dem eingestellten Setpoint verglichen und die Abweichung (Error Signal) berechnet. Diese Abweichung dient wiederum dazu den Z-Servo via Regelkreis zu beeinflussen, um das Z-Signal mittels Z-Scanner so anzupassen, dass das Error-Signal genullt wird.

Soll im *Nichtkontaktmodus* gescannt werden (attraktives Kraftregime), wird zur Feedback-Steuerung die Amplitude bzw. die Frequenz eines oszillierenden Cantilevers genutzt, man spricht von Amplituden- bzw. Frequenzmodulation, wobei die Frequenzmodulation v.a. bei UHV-Systemen genutzt wird [91]. Die Oszillation wird häufig mithilfe eines Bimorphs erzeugt; freie Amplitude (AC Drive Signal) und

Setpoint-Amplitude, d.h. wenn die Messspitze in Wechselwirkung mit der Probe ist, werden vorgegeben. Bei veränderter Wechselwirkung mit der Probe verschiebt sich die Resonanzfrequenz und damit auch die Amplitude. Dieses Antwortsignals (zeitlich variierendes Top-Bottom-Signal) wird in ein zur Antwort-Amplitude proportionales DC-Signal umgewandelt, auch hier mit dem Setpoint verglichen (Error Signal) und schließlich über die Anpassung des Z-Servos mittels Z-Scanner das Error Signal genullt. Im Gegensatz zum Kontaktmodus besitzt das Error Signal ein anderes Vorzeichen, da der Cantilever bei zu kleiner Amplitude nach oben bzw. bei zu großer Amplitude nach unten gefahren wird.

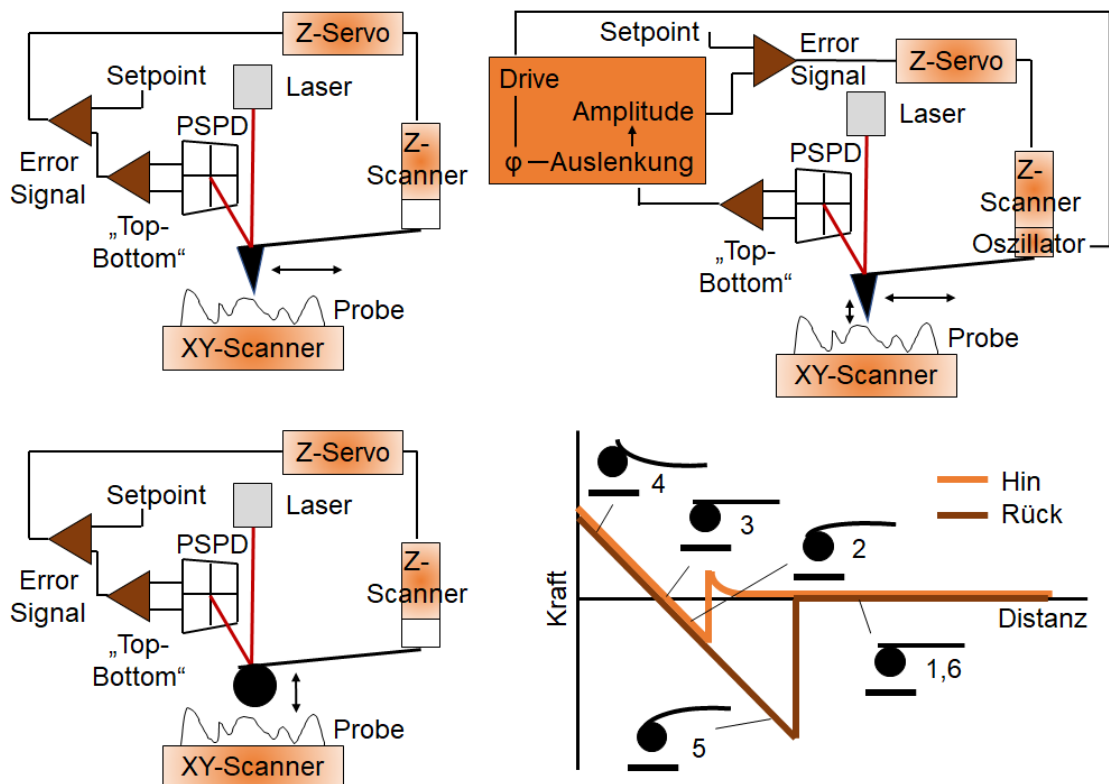


Abbildung 2.9: Image-Modi (oben, Kontakt- und Nichtkontakt-AFM) sowie Kraftspektroskopiemodus und Beispiel einer Kraft-Abstands-Kurve: 1,6: keine Wechselwirkungen, 2: Snap-In, 3: Kräfte im Gleichgewicht, 4: steigende Abstoßung durch weitere Annäherung bis maximale Kraft oder Distanz erreicht, 5: adhäsive Kräfte wirken beim Zurückfahren bis zum jump-off

Eine Sonderform des Nichtkontaktmodus ist der *intermittierende Modus*. Auch hier erfährt der Cantilever eine dynamische Anregung, allerdings tippt der Cantilever periodisch auf die Probenoberfläche und es werden so laterale Kräfte wie beim Kontaktmodus vermieden. Die Schwingungen liegen leicht ober- bzw. unterhalb der Resonanzfrequenz, wobei deutlich größere Amplituden genutzt werden. Die Spitze gerät zwar teilweise ins attraktive Regime, berührt aber im Schwingungsminimum die Probe. Der Regelkreis hält im intermittierenden Modus Frequenz und Amplitude konstant.

Die Elektronik misst ebenso die relative Phase vom Drive- und Antwortsignal, um das Messregime zu stabilisieren und *Phasenkontrastaufnahmen* zu ermöglichen. Diese können wertvolle Informationen liefern, um unterschiedliche Stoffe einer Probe zu unterscheiden (z.B. nanobubbles auf Feststoffoberflächen), da es durch unterschiedliche Oberflächenkräfte unterschiedlicher Materialien je nach gewählten Parametern zu einer positiven oder negativen Verschiebung der Phasenlage kommt.

Bildgebende Hochtemperatur-AFM ist ein spezielles Feld der Rasterkraftmikroskopie, wobei in aktuellen Publikationen mittlerweile $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ erreicht werden [92]. Die ursprüngliche Motivation dieses Gebiets war es, temperaturabhängige Oberflächenänderungen, wie beispielsweise Gasadsorption [93] oder Inselbildung [94], zu untersuchen. Ein Review zum momentanen Stand der Hochtemperatur-Mikroskopie, speziell HTAFM und dem mittlerweile deutlich breiteren Anwendungsgebiet gibt NONNENMANN [95]. NONNENMANN unterscheidet bei der HTAFM zwischen kryogenen, erhöhten oder Hochtemperaturen, wobei entweder in kontrollierter Atmosphäre, unter Umgebungsbedingungen oder flüssiger Umgebung entweder in-situ oder nach vorherigem Temperieren gemessen werden kann. In diesem Kapitel wird sich nur auf stark erhöhte/Hochtemperatur-AFM unter kontrollierter Atmosphäre bezogen, da dies dem in Kapitel 3.2 beschriebenen HTAFM entspricht. Der Vorteil einer kontrollierten Atmosphäre (Feinvakuum bis UHV) ist eine deutlich verminderte Interaktion bzw. Reaktion der Messspitze mit der Umgebung durch die verringerte Gasmolekülanzahl. Auch werden störende Konvektionsströme vermindert. Die größte Schwierigkeit bei HTAFM ist neben der lateralen Drift, die über modifizierte Probenstische minimiert werden kann [96], die Stabilität der Piezos unter thermischer Beanspruchung, da diese bereits ab Temperaturen um circa $50 - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ schnell degradieren [97]. Es wurden daher spezielle Heitzische oder Öfen (zumeist strombetrieben) in modifizierte kommerzielle oder Eigenbau-Rasterkraftmikroskope [92, 98-102] implementiert, entweder in einer gemeinsamen oder von den Detektoren getrennten Kammer, wobei die Aktuatoren entsprechend wärmeisoliert wurden. Die Topografiescans werden häufig im Kontaktmodus durchgeführt, PRILLIMAN et al. entwickelten jedoch die Möglichkeit, auch mittels intermittierendem Modus zu scannen. Hier wird ausgenutzt, dass die Resonanzfrequenz des Cantilevers bei längerem Kontakt mit sehr hohen Temperaturen kleiner mit breiterem peak wird, was auf eine Änderung des E-Moduls bzw. der Federkonstante [103] zurückgeführt wird (siehe Anhang, Kapitel 7.1). Alternativ zur Aufheizung der Probe kann auch der Cantilever selbst mittels Widerstandsheizung temperiert [104] und so beispielsweise temperaturabhängige Kontaktpotenzialmessungen zwischen Messspitze und Goldfilm [105] oder nano-topografische Untersuchungen (z.B. Imaging ohne Optik, temperaturabhängige Materialeigenschaften, etc.) [106] durchgeführt werden.

Neben bildgebenden Modi ist es auch möglich, die attraktiven und repulsiven Kräfte quantitativ zu bestimmen; dies geschieht mithilfe der sogenannten Kraftspektroskopie. Hier wird die Messspitze mithilfe des Z-Scanners vertikal nach unten und anschließend nach oben bewegt, während gleichzeitig die Auslenkung des Cantilevers auf dem Detektor festgehalten wird und das Spannungssignal mit der zuvor bestimmten inversen Detektorsensitivität multipliziert wird. Die Kraft wird durch Multiplikation von Federkonstante $k_{f,C}$ und Cantileverauslenkung Z_C bestimmt; die

„Distanz“ D ergibt sich aus der Summe von Z_C und Z-Scanner-Position Z_P :

$$F = k_{f,C} Z_C \quad D = Z_C + Z_P \quad (2.1)$$

Um reproduzierbare Kraftmessungen zu gewährleisten, wird in den meisten Fällen ein sogenanntes „Mapping“ durchgeführt, bei welchem auf einer definierten Fläche bis zu mehrere 1000 Kraftabstandskurven aufgezeichnet werden können. Ein Beispiel einer Kraftabstandskurve ist in Abbildung 2.9 unten rechts dargestellt. Die Messspitze befindet sich zunächst außerhalb der Reichweite attraktiver bzw. repulsiver Kräfte, sodass keine Kraft auf den Cantilever wirkt. Bei Annäherung an die Probenoberfläche können repulsive Kräfte, beispielsweise durch hydrodynamische oder elektrostatische Wechselwirkungen auftreten. Wird ein gewisser Abstand unterschritten, können wie im dargestellten Fall attraktive Kräfte auftreten. Übersteigen diese die Federkraft des Cantilevers, springt der Cantilever auf die Probenoberfläche (Jump In, Snap In). Infolge der weiteren Annäherung drückt der Z-Scanner den Cantilever weiter auf die Probenoberfläche, sodass repulsive Kräfte (BORNSche Abstoßung) immer größer werden. Wird der Cantilever nach Erreichen des eingestellten maximalen Verfahrensweges oder der maximal zulässigen abstoßenden Kraft zurückgezogen, verläuft er bei rein elastischer Beanspruchung der Probe zunächst auf gleichem Niveau wie bei der Annäherung und erreicht ein Minimum, welches als maximale Adhäsionskraft bezeichnet wird. Die Messspitze wird jedoch weiter zurückgezogen und entfernt sich schließlich von der Oberfläche (Jump Off, Pull Off). In vielen Fällen existiert zwischen Annäherungs- und Rückzugskurve eine Differenz im Kontaktregime, was auf Deformationseffekte und Reibung zurückzuführen ist. Ausführliche Informationen zur Kraftspektroskopie und Anwendungen geben BUTT et al. in ihrem Review [107]; Ergebnisse und deren Interpretation bei erhöhten Messtemperaturen finden sich in Kapitel 2.4.4. Bei der Kraftspektroskopie wird zumeist die *colloidal probe technique* (Partikelsonden-Methode), also eine Technik bei welcher der Cantilever eine kolloidalen Messspitze besitzt, angewandt. Diese Technik wird in Kapitel 2.2.2 erläutert.

Allgemein ist die Bildqualität bzw. Güte der Kraftabstandskurven neben der Elektronik und Software maßgeblich von den gewählten Parametern und den Cantilevereigenschaften abhängig. Wird die Scan-Geschwindigkeit zu hoch gewählt, kann der Regelkreis bspw. nicht rechtzeitig auf Topografieänderungen reagieren und Probe bzw. Cantilever werden im schlimmsten Fall beschädigt. Das Herabsetzen der Geschwindigkeit verlängert jedoch die Messdauer erheblich, sodass häufig die Sensitivität des Regelkreises bei größerer Geschwindigkeit erhöht wird. Ist diese sehr hoch, tritt Rauschen auf, wodurch die Bildqualität leidet. Wird die Setpoint-Kraft bzw. -amplitude zu hoch gewählt, können im ersten Fall Probe und Cantilever zerstört werden bzw. findet keine Wechselwirkung mit der Probe statt und umgekehrt. Bei der Kraftspektroskopie kann eine zu hohe Geschwindigkeit unerwünschte Nebeneffekte, wie beispielsweise Hydrodynamik, auslösen, zu hohe Kräfte können auch hier zur Deformation bis hin Zerstörung der Probe bzw. Messsonde führen. In der Regel werden weiche Cantilever ($k_{f,C} < 1 \text{ N/m}$) für kleine Kräfte bzw. im Kontaktmodus oder beim Scannen leicht deformierbarer Oberflächen genutzt. Harte Cantilever werden stattdessen bei großen Kräften bzw. für den Nichtkontakt- und intermittierenden Modus verwendet. Für ausführlichere Informationen zum Messprinzip, weiteren

Messmodi unter verschiedenen Bedingungen und Einflussfaktoren sei auf die Bücher von HAUGSTAD [91], VOIGTLÄNDER [108] und REIFENBERGER [109] verwiesen.

2.2.2 Colloidal Probe Technik

Recht schnell wurde den frühen Anwendern bewusst, dass mithilfe des AFM auch abstandsabhängige Kräfte untersucht werden können [110], [111]. Der Nachteil der hierbei verwendeten herkömmlichen Cantilever liegt in der Spitzengeometrie begründet, da aufgrund der Komplexität simple Annäherungsgleichungen (z.B. Kugel-Platte, Kugel-Kugel) nicht genutzt werden können. Der geringe Spitzen-Krümmungsradius minimiert die Kontaktfläche von Tip und Probe und kann durch den erhöhten Druck zur Perturbation der Oberfläche führen. Ebenso kann der Tip bei entsprechender Kraft abstumpfen, wodurch sich die Kontaktfläche systematisch ändert. Ein weiterer Nachteil ist die eingeschränkte Materialbandbreite, da kommerziell erhältliche Cantileverspitzen zumeist aus Si_3N_4 , Si, SU8 oder Diamant gefertigt werden. Aus diesen Gründen entwickelten DUCKER [112], [113] und BUTT [114] 1991 die sogenannte Colloidal Probe Technik, bei welcher Cantilever statt einer Spitze ein Partikel mit definierter Geometrie besitzen. Eine Vielzahl an Materialien mit oder ohne Oberflächenmodifikation kann eingesetzt werden. Die Abmessungen der Partikel liegen zwischen 1-50 μm , wodurch es möglich ist auch sehr kleine Kräfte durch die vergrößerte Kontaktfläche sensitiv zu bestimmen; dies ist jedoch mit Einbußen bei der lateralen Auflösung verbunden. Partikel werden entweder über die sogenannte "Immobilier-Cantilever"-, mittels Mikromanipulator oder die "Bewegter-Cantilever"-Methode mittels AFM Scan Head (seltener Mikromanipulator) an die tipless Cantilever geklebt [88, 115-119].

Der Einsatz von Epoxidharz als Kleber ist weit verbreitet, schränkt jedoch den Temperaturmessbereich ein, da Epoxidharz nicht temperaturstabil ist [120]. Ein weiteres Problem ist eine mögliche Kontamination während des Klebeprozesses bzw. während einer Messung in Flüssigkeiten die mit dem Harz reagieren. Aus diesem Grund entwickelten beispielsweise ALLY et al. [121] und VINOGRADOVA et al. [122] eine Methode, mit der Polystyrol-Partikel an den Cantilever gesintert statt geklebt werden. BONACCURSO et al., KUZNETSOV und PAPASTAVROU sowie INDRIERI et al. übertrugen diese Methode auf Borosilikatpartikel, wobei diese entweder mittels Glycerin, einer Glycerin-Glasnanopartikel-Mischung oder Wasser zunächst am Cantilever über Kapillarkräfte immobilisiert und anschließend bei 850 °C an den Cantilever gesintert werden [123-125]. Diese Untersuchungen sind auch für Kraftmessungen mit einem Hochtemperaturrasterkraftmikroskop interessant, da Messtemperaturen bis zu 800 °C erreicht werden. Wie sich zeigte, eignen sich die genannten Methoden jedoch nur für Partikel mit niedrigen Schmelzpunkten, da sich Spannungsrisse bilden und die Colloidal Probes bereits bei kleinen Kräften abreißen. Um dennoch Haft- und Kapillarkräfte bei sehr hohen Temperaturen unter Verwendung von Partikeln mit hohem Schmelzpunkt (z.B. Al_2O_3) zu messen, kann auf ein Phenolharz oder auf einen mineralischen Binder zurückgegriffen werden [126].

2.3 Benetzung und deren Phänomene

Die Benetzungseigenschaften einer Phase mit einer anderen sind für die Auslegung und Optimierung verfahrenstechnischer Prozesse essentiell. Unter Benetzbarkeit versteht man dabei das Bestreben eines Körpers mit einem anderen eine Grenzfläche einzugehen.

2.3.1 Ansätze zur Quantifizierung von Benetzungsgrößen

Eine der wichtigsten Größen ist dabei der Kontaktwinkel θ als Maß der Benetzbarkeit. Dieser lässt sich unter Annahme des thermodynamischen Gleichgewichts und stationären Zustands mittels YOUNG-Gleichung [127] über die Grenzflächenspannung und den Oberflächenenergien berechnen, wobei heutzutage die Gleichungsformulierung nach BANGHAM und RAZOUK [128] Anwendung findet:

$$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} - \gamma_{lv} \cdot \cos \theta \quad \text{bzw.} \quad \cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (2.2)$$

mit der Oberflächenenergie des Feststoffs γ_{sv} über der Fest-Dampf-Grenzfläche, der Oberflächenspannung der Flüssigkeit γ_{lv} über der Flüssig-Dampf-Grenzfläche und der Grenzflächenspannung γ_{sl} zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Prinzipiell wird zwischen zwei Zuständen unterschieden: Bei Kontaktwinkeln $< 90^\circ$ spricht man von partieller Benetzung (mit dem Sonderfall Spreitung bei 0°), ist der Kontaktwinkel $> 90^\circ$ wird die Oberfläche nur unvollständig benetzt (bei 180° wird von absoluter Unbenetzbarkeit gesprochen) [129]. Handelt es sich bei der Flüssigkeit um Wasser, wird häufig deutlich unter $\theta < 90^\circ$ in hydrophil (wasserliebend) und ab $\theta = 90^\circ$ hydrophob (wasserhassend) unterschieden, wobei einige Autoren auch von partiell hydrophob bei kleineren Kontaktwinkeln sprechen [129]. Nur kurze Zeit später führte DUPRÉ das Konzept der reversiblen Adhäsions- und Kohäsionsarbeit ein [130]. Dabei entspricht die Kohäsionsarbeit der Arbeit pro entstehender Einheitsfläche die verrichtet werden muss, um eine homogene Flüssigkeit i (oder Feststoff) zu teilen. Die Adhäsionsarbeit ist die zu verrichtende Arbeit pro Einheitsfläche, um zwei angrenzende unterschiedliche Phasen i und j unter Verlust der Grenzfläche voneinander zu trennen:

$$W_{ii} = -2\gamma_i \quad W_{ij} = \gamma_i + \gamma_j - \gamma_{ij} \quad (2.3)$$

Werden beide Gleichungen verknüpft, erhält man für die Adhäsionsarbeit:

$$W_{sl} = -\gamma_{lv}(1 + \cos \theta) \quad (2.4)$$

welche der YOUNG-DUPRÉ-Gleichung entspricht. Angenommen wird hier, dass keine Adsorption an der Grenzfläche auftritt.

Die YOUNG-Gleichung setzt eine chemisch sowie morphologisch homogene Oberfläche voraus, d.h. die feste Oberfläche eines chemisch homogenen Stoffs ist atomar flach und es treten keine chemischen Wechselwirkungen/Adsorption mit der Flüssigkeit bzw. dem Flüssigkeitsdampf auf, was letztlich zu einem einheitlichen „Gleichgewichts“-Kontaktwinkel führen würde [131]. Dies ist unter Realbedingungen kaum gegeben, sodass häufig eine Hysterese $\Delta\theta$ zwischen dynamischen Kontaktwinkeln, d. h. Fortschritt- θ_a und Rückzugswinkel θ_r , beobachtet werden kann. TIMMONS et al. [132] geben Abweichungen von 2° als vernachlässigbar aufgrund der

Unschärfe der Messmethodik an, jedoch finden sich häufig auch Unterschiede bis zu 10° oder mehr, da die Bedingungen für die YOUNG-Gleichung nicht erfüllt werden [131]. Zur Minimierung dieser Hysterese wird die Probe daher häufig vibriert, um Pinning-Effekte zu reduzieren [133]. Abweichungen aufgrund der Messmethodik sind neben Kamerasystem und Ausleuchtung/Kontrast auch darauf zurückzuführen, dass bei herkömmlichen Messgeräten nur auf einer Schnittfläche gemessen wird, d.h. es sind maximal zwei Kontaktwinkel am Dreiphasenkontakt zugänglich. Neuere Untersuchungen mit einem Röntgenmikroskop zeigen dagegen eine vollständige Dreiphasenkontaktlinie, die durch chemische und morphologische Inhomogenität der Probe keine ideale Form aufweist. Eine Messung am Röntgenmikroskop ist allerdings sehr zeit- und arbeitsaufwendig, sodass es momentan keine statistisch robusten Daten gibt. Auch die Qualität der Daten ist stark vom Segmentier- und Auswertealgorithmus abhängig [134, 135].

Ausgehend von einer rauen Feststoffoberfläche, einer Flüssig- und Gasphase sind daher zwei Modellvorstellung zu nennen: Beim Modell nach WENZEL [136] ist davon auszugehen, dass die Flüssigkeit die raue Oberfläche mit allen Porenräumen benetzt, wobei sich der Gleichgewichtskontaktwinkel aus dem Quotienten von gemessenem Kontaktwinkel θ^* zum Verhältnis tatsächlicher zu projizierter Oberfläche r ergibt (Gleichung 2.5, links). Da $r \geq 1$, ist der gemessene Kontaktwinkel auf rauen hydrophilen Oberflächen stets kleiner, auf rauen hydrophoben Oberflächen größer als der ideale. Beim CASSIE-BAXTER-Modell [137] sitzt der Tropfen auf den Spitzen der rauen Oberfläche, wobei Luft die Porenräume ausfüllt. Hier werden die Oberflächenverhältnisse f_1 und f_2 der Gas- und Flüssigphase benötigt (Gleichung 2.5, rechts).

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad \cos \theta^* = f_1 \cos \theta - f_2 \quad (2.5)$$

Welcher der beiden Fälle auftritt ist abhängig von den Materialeigenschaften (z. B. Oberflächenenergie, Form der Rauheiten) aber auch vom experimentellen Setup (beispielsweise die Art des Tropfenaufbringens), sodass oft Übergangszustände auftreten [129]. Eine Messung des Kontaktwinkels einer Flüssigkeit auf einer Feststoffoberfläche erfolgt zumeist mittels „Sessile Drop Methode“ (Methode des liegenden Tropfens); es gibt aber auch andere Methoden wie beispielsweise die „Captive Bubble“-Methode. Das Vorgehen bei der Ermittlung dieses statischen Kontaktwinkels wird im Kapitel 3.2 erklärt. Neben chemischer und morphologischer Inhomogenität können weitere Einflussfaktoren auf das Messergebnis wie beispielsweise Verdunstung oder eine Vorbenetzung (pre-wetting) des Randbereiches wirksam werden, weswegen die Bestimmung eines Gleichgewichts-Kontaktwinkels eher fraglich ist [138, 139]. Aus diesem Grund werden häufig die Fortschreit- bzw. Rückzugswinkel, also dynamische Kontaktwinkel, bestimmt, was entweder durch Neigung der Probekörperplatte oder Zugabe/Aufnahme kleiner Tropfenvolumina mittels Draht oder einer Spritze erfolgt [140]. Für Flüssigkeiten können Oberflächenspannung und -energie gleichgesetzt werden, da Oberflächenatome hier immer ihre Gleichgewichtsposition einnehmen. Diese Oberflächenspannung lässt sich direkt über die Ring-, WILHELMY-Platten-, Blasendruck-, Tropfenvolumen- oder „Pendant Drop“-Methode (Methode des hängenden Tropfens) bestimmen [141].

Neben dem Kontaktwinkel ist die Oberflächenenergie des Feststoffs γ_s eine wichtige

Größe zur Beurteilung der Benetzbarkeit und schließlich auch Haftkraft. Die Oberflächenenergie eines Feststoffes entspricht der benötigten Arbeit, um einen Körper in zwei Teile mit gleichen Trennflächen zu teilen, wobei außerdem die Relaxation der Oberflächenatompositionen berücksichtigt wird. Die Oberflächenenergie ist messtechnisch jedoch nicht separat von der Grenzflächenspannung zugänglich, sondern nur deren Differenz, weswegen in den letzten Jahren eine Reihe verschiedener Ansätze zu deren Ermittlung publiziert wurden, von denen in Tabelle 2.4 einige aufgeführt werden. Zunächst ist die Methode nach ZISMAN zu nennen. Bei dieser empirischen Methode werden für eine Reihe von reinen Flüssigkeiten mit unterschiedlichen Oberflächenspannungen die Kontaktwinkel gemessen und $\cos \theta$ über γ_{lv} dargestellt. Extrapoliert man die Gerade aus Messpunkten schließlich bis $\cos \theta = 1$, erhält man unter Annahme, $\gamma_{sl} \rightarrow 0$ dass $\gamma_{lv} \rightarrow \gamma_{sv}$, die kritische Oberflächenspannung γ_c , welche mit der Oberflächenenergie gleichgesetzt werden kann. Auch wenn die Methode nach ZISMAN eine Klassifikation für verschiedene Oberflächen zulässt, lässt sie molekulare Wechselwirkungen völlig außer Acht [142].

Um die Oberflächenenergie eines Feststoffes zu bestimmen, können Näherungen in Form von Kombinationsregeln genutzt werden. Eine der gängigsten Näherungen geht auf BERTHELOT zurück, welcher das geometrische Mittel der Kohäsionsenergien zur Bestimmung der Adhäsionsenergie zwischen Molekülen nutzt [143].

$$\sqrt{\gamma_{ij}} \approx \sqrt{\gamma_i} - \sqrt{\gamma_j} \quad \gamma_{ij} \approx \gamma_i + \gamma_j - 2\sqrt{\gamma_i \gamma_j} \quad \cos \theta \approx 2\sqrt{\frac{\gamma_j}{\gamma_i}} - 1 \quad (2.6)$$

Unterscheiden sich zwei Moleküle stark voneinander, führt diese Näherung zu einer zu geringen Grenzflächenspannung, weswegen GOOD einen Korrekturfaktor einführte und für verschiedene Systeme quantifizierte [144]. Die Gruppe um NEUMANN schlug einen exponentiellen Korrekturfaktor, $e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2}$, vor, welcher in die sogenannte „Equation of State“ (dt. Zustandsgleichung) der Form $\gamma_{sl} = f(\gamma_{sv}, \gamma_{lv})$ eingefügt und β als konstant angenommen wird [145, 146]. Sind γ_{lv} und γ_{sv} ähnlich groß, fällt die Gleichung auf BERTHELOT's Ansatz zurück; bei größerer Differenz kompensiert der Exponent den Wurzelterm aus Gleichung 2.6. Es ergibt sich damit

$$\cos \theta = -1 + 2\sqrt{\frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}}} e^{-\beta(\gamma_{lv}-\gamma_{sv})^2} \quad (2.7)$$

Mittels einer Vielzahl an verschiedenen Flüssigkeiten auf einer Feststoffoberfläche wurde der Parameter β iterativ mittels kleinster Fehlerquadrate auf einen Wert von $\beta = 0,000125 \text{ (mJ/m}^2\text{)}^{-2}$ berechnet; KWOK et al. verfeinerten die Messprozedur um den Gleichgewichtskontaktwinkel zu erhalten und konnten zeigen, dass $\beta = 0,000123 \text{ (mJ/m}^2\text{)}^{-2}$ und unabhängig von der Feststoffoberfläche ist [147]. Ein ganz anderer Ansatz ist das Konzept der Summe einzelner Komponenten, welches FOWKES einführte. Er geht davon aus, dass die Gesamtoberflächenspannung durch Summation einzelner Oberflächenspannungskomponenten aufgrund von unterschiedlichen intermolekularen Kräften ausgedrückt werden kann, wobei vor allem disperse Kräfte (siehe dazu Kapitel 2.4) an der Grenzfläche wirken. Für seinen Ansatz zur Bestimmung der Oberflächenenergie nutzte er ebenfalls die Näherung nach BERTHELOT [148]:

$$\gamma_{sv} = \frac{\gamma_{lv}(1 + \cos \theta)^2}{4} \quad (2.8)$$

OWENS und WENDT sowie KAEUBLE und RABEL entwickelten FOWKES' Konzept dahingehend weiter, dass sie nun auch polare Wechselwirkungen (Wasserstoffbrückenbindungen, Dipol-Dipol-Wechselwirkungen) mit einbeziehen, d.h. $\gamma^{\text{tot}} = \gamma^{\text{d}} + \gamma^{\text{p}}$ für den Feststoff, respektive die Flüssigkeit [149-151]. Damit ergeben sich unter Kenntnis der Anteile der Flüssigkeit nun zwei Unbekannte, weswegen mindestens zwei unterschiedliche Flüssigkeiten (nach DIN werden Diiodmethan als apolare und Wasser als polare Flüssigkeit empfohlen [152]) benötigt werden, um das Gleichungssystem zu lösen. Die Gruppe um VAN OSS stellte einen Ansatz zur Verallgemeinerung der FOWKES-Gleichung auf, welche auch als eine Fortführung des OWRK-Modells betrachtet werden kann [153]. Hier wird die polare Komponente zusätzlich in einen LEWIS-Säure- sowie LEWIS-Base-Term, d.h. Elektronenakzeptor und -donator, zerlegt: $\gamma^{\text{tot}} = \gamma^{\text{d}} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$. Die Gleichung zeigt, dass auch für die polaren Wechselwirkungen von Feststoff und Flüssigkeit jeweils die geometrischen Mittelwerte genutzt werden. Für die drei Unbekannten werden demnach 3 Gleichungssysteme benötigt, wobei VAN OSS als Messflüssigkeiten Wasser als polare, Diiodmethan als unpolare Flüssigkeit sowie beispielsweise Glycerin, Formamid oder Ethylenglykol vorschlägt. WU nutzt ebenfalls FOWKES' Komponenten-Ansatz, jedoch zur Berechnung der Oberflächenenergie das harmonische Mittel, d.h. $\gamma_{ij} = \frac{2\gamma_i \gamma_j}{\gamma_i + \gamma_j}$ für den dispersen und polaren Anteil für niedrigerenergetische Systeme, was mit der LONDON-Theorie sowie guter Übereinstimmung mit Messwerten begründet wird [154]. GOOD kritisierte die Annahme für den polaren Term dahingehend, dass DEBYE-KEESOM-Wechselwirkungen (siehe dazu Kapitel 2.4) ebenfalls über den geometrischen Mittelwert ausgedrückt werden und kombiniert in einem eigenen Ansatz das harmonische Mittel für disperse und das geometrische Mittel wie bei VAN OSS für polare Anteile [131].

Tabelle 2.4: Methoden zur Bestimmung der Oberflächenenergie eines Feststoffs

Methode nach	Jahr	Kalkulation
ZISMAN	1964	$\cos(\theta) = 1 - m(\gamma_{lv} - \gamma_{\text{crit}})$; graphisch
FOWKES	1964	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\sqrt{\gamma_{lv}^{\text{d}} \gamma_{sv}^{\text{d}}})$
OWRK	1969-71	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\sqrt{\gamma_{lv}^{\text{d}} \gamma_{sv}^{\text{d}}} + \sqrt{\gamma_{lv}^{\text{p}} \gamma_{sv}^{\text{p}}})$; graphisch
WU	1971	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 4(\frac{\gamma_{lv}^{\text{d}} \gamma_{sv}^{\text{d}}}{\gamma_{lv}^{\text{d}} + \gamma_{sv}^{\text{d}}} + \frac{\gamma_{lv}^{\text{p}} \gamma_{sv}^{\text{p}}}{\gamma_{lv}^{\text{p}} + \gamma_{sv}^{\text{p}}})$
NEUMANN	1987-92	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2\sqrt{\gamma_{lv} \cdot \gamma_{sv}} \exp(-\beta(\gamma_{lv} + \gamma_{sv})^2)$
VAN OSS	1988	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\sqrt{\gamma_{lv}^{\text{d}} \gamma_{sv}^{\text{d}}} + \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_{sv}^+} + \sqrt{\gamma_{lv}^- \gamma_{sv}^-})$
GOOD	1992	$\gamma_{sl} = \gamma_{sv} + \gamma_{lv} - 2(\frac{2\gamma_{lv}^{\text{d}} \gamma_{sv}^{\text{d}}}{\gamma_{lv}^{\text{d}} + \gamma_{sv}^{\text{d}}} + \sqrt{\gamma_{lv}^- \gamma_{sv}^+} + \sqrt{\gamma_{lv}^+ \gamma_{sv}^-})$

2.3.2 Diskussion bezüglich der Oberflächenenergiemodelle

Ausgehend von präzisen Kontaktwinkelmessdaten (was mitunter durch obengenannte Gründe schwierig ist), werden nachfolgend einige Argumente zur eingeschränkten Nutzbarkeit der Ansätze erläutert.

LYKLEMA sieht die Komponenten-Ansätze aus thermodynamischer Sicht kritisch: Die Oberflächenspannung von reinen Flüssigkeiten nimmt mit steigender Temperatur ab, wobei für die Entropie $S_a^\sigma = -(\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p$ und die innere Energie $U_a^\sigma = \gamma - (\frac{\partial \gamma}{\partial T})_p$

gilt. Für viele Flüssigkeiten konnte über einen breiten Temperaturbereich keine signifikante Änderung der Entropie festgestellt werden, jedoch ändert sich die Energie um bis zu drei Größenordnungen, weshalb LYKLEMA bei S_a^σ von einer generischen und bei U_a^σ von einer flüssigkeitsspezifischen Eigenschaft spricht. Damit ist auch klar, dass die Annahme einer Temperaturunabhängigkeit bei $\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d}$ und der damit verbundenen Gleichsetzung der HELMHOLTZ-Energie ($U - TS$) mit U_a^σ nicht korrekt ist. Dass diese Ansätze trotzdem in vielen Fällen die Benetzbarkeit und Adhäsion über gemessene Kontaktwinkel gut beschreiben, sieht er in einer Kompensation gekoppelter Phänomene (Oberflächenspannung und Kontaktwinkel) sowie einer ähnlichen Fehlergröße für verschiedene Flüssigkeiten, da S_a^σ allgemeingültig ist. [155].

Neben LYKLEMA werden die Komponenten-Ansätze vor allem von Vertretern der Equation of State kritisiert, da Berechnungen von Oberflächenenergien für verschiedene Flüssigkeiten bzw. Flüssigkeitspaaren oft sehr stark abweichen. [147].

Tabelle 2.5: Literaturdaten von Oberflächenenergien für Wasser, Diiodmethan (DM) und Ethylenglykol (EG) in mN/m ; vO: VAN OSS, L: LEE, J: JAŃCZUK, B: BALKENENDE; $\gamma^{AB} = 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-}$

		Wasser	DM	EG
vO	γ^d	21,8	50,8	29,0
	γ^{AB}	51,0	0	19,0
	γ^+	25,5	0	1,9
	γ^-	25,5	0	47,0
L	γ^d	21,8	50,8	29,0
	γ^{AB}	51,0	≈ 0	19,0
	γ^+	34,2	0	2,6
	γ^-	19,0	0	34,8
J	g	γ^d	50,4	-
		γ^{AB}	0,4	-
	h	γ^d	46,7	-
		γ^{AB}	4,1	-
	hg	γ^d	49,9	-
		γ^{AB}	0,9	-
B	γ^d	33,5	29,6	
	γ^{AB}	17,3	18,6	

VAN OSS teilt die Elektronenakzeptor- und -donatoranteile der polaren Komponente für Wasser willkürlich zu gleichen Teilen auf. Da die Einteilung anderer Flüssigkeiten auf Wasser aufbauen, werden Diiodmethan oder auch 1-Bromnaphthalin als unpolare Flüssigkeiten deklariert, obwohl andere Autoren zeigen, dass diese polare Anteile besitzen (siehe Tabelle 2.5) [156, 157], was dann natürlich zu abweichenden Ergebnissen führt: Die Einteilung nach VAN OSS erfolgt unter Verwendung von $\gamma_{12} = (\sqrt{\gamma_1} - \sqrt{\gamma_2})^2 + 2(\sqrt{\gamma_1^+ \gamma_1^-} + \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_1^+ \gamma_2^-} - \sqrt{\gamma_2^+ \gamma_1^-})$. LEE stellte fest, dass das Verhältnis solvatochromer Parameter bei Wasser > 1 ist und damit die Einteilung $\gamma^+ = \gamma^- = 25,5 \text{ mN/m}$ von VAN OSS nicht zulässig ist. Er gibt korrigierte Werte der einzelnen Komponenten an, wobei durch das veränderte Verhältnis der

LEWIS-Säure-Anteil γ^+ bei den Flüssigkeiten steigt [156]. BALKENENDE nutzt ein apolares Polymer zur Bestimmung der dispersen Anteile und kommt auf von VAN OSS-Ergebnissen abweichende Resultate. Er zeigt auch, dass die Vereinfachung von VAN OSS, dass es sich bei Diiodmethan um eine apolare Flüssigkeit handelt, nicht haltbar ist [157], allerdings erscheinen die polaren Anteile relativ hoch. JAŃCZUK nutzt verschiedene Modelle zur Berechnung der Oberflächenspannungsanteile, nämlich das geometrische (OWRK-Methode), das harmonische (Methode nach WU) und das harmonisch-geometrische Mittel (Methode nach GOOD). Auf Basis von Werten des Wasser-Kohlenwasserstoff-Systems wurden die Anteile von Wasser, die Grenzflächenenergien von Wasser und Flüssigkeit sowie schließlich die Komponenten der Flüssigkeiten jeweils berechnet. Auffällig ist auch bei ihm, dass Diiodmethan keine unpolare Flüssigkeit ist. Weiterhin unterscheiden sich die Anteile mitunter merklich, je nachdem welcher Ansatz zur Berechnung genutzt wird [158]. Die Angaben der einzelnen Autoren werden später in einem Matlab-Skript, welches die im Kapitel 2.3 beschriebenen Modellansätze beinhaltet, an den sehr glatten ALD-Oberflächen genutzt, um ein Gefühl für die Variationsbreite der Oberflächenenergie-Ergebnisse zu bekommen. Außerdem erfolgt der Vergleich mit den tatsächlich apolaren Alkanen.

BERG zeigte sich kritisch, da der Ansatz nach VAN OSS immer sehr hohe Anteile der Elektronendonorkomponente und kaum Anteile der -akzeptorkomponente berechnet [159]. Schließlich bleibt fraglich, ob makroskopische Größen der YOUNG-Gleichung (also der Kontaktwinkel) dazu genutzt werden können, mikroskopische Wechselwirkungen adäquat zu berücksichtigen [147].

Die Equation of State wurde in der Literatur ebenso stark debattiert, zum Einen aufgrund der oben genannten thermodynamischen Aspekte [160, 161], zum Anderen, weil beispielsweise bislang keine physikalische Bedeutung für β ermittelt werden konnte und eine Temperaturabhängigkeit unklar ist [162] oder auch, weil NEUMANNs Ansatz keine Wechselwirkungen mit einbezieht [131]. Gerade der letzte Punkt wird vor allem von Vertretern des Komponentenansatzes genutzt, um experimentelle Abweichungen zu erklären [157].

Trotz obengenannter Unklarheiten bieten bekannte Messgerätehersteller bereits Software an, mit welchen Oberflächenenergien für Feststoffe nach den unterschiedlichen Theorien berechnet werden. Die entsprechende Norm DIN 55660-2 nutzt das OWRK-Modell und den Ansatz nach WU, ohne Hinweise auf kritische Beiträge. In dieser Arbeit werden deshalb für sehr glatte aber auch raue beschichtete und unbeschichtete Oberflächen Kontaktwinkel gemessen und über die verschiedenen Modellvorstellungen und Flüssigkeitsdatensätze Oberflächenenergien sowie deren Streuung bestimmt, um zu zeigen wie stark die Ergebnisse unterschiedlicher Ansätze abweichen. Letztlich stellt sich die Frage nach der Notwendigkeit der Bestimmung der Oberflächenenergie, wenn zur Einschätzung der Benetzbarkeit auch der Kontaktwinkel genügt.

2.3.3 Realsystem: Benetzungseigenschaften bei Metallschmelzen auf Keramiken am Beispiel Aluminium

Werden Benetzungseigenschaften bei Metallschmelzen untersucht, wird zumeist der Kontaktwinkel zwischen Substrat und Schmelze untersucht. Kontaktwinkelmessungen werden häufig mithilfe der Sessile Drop-Methode unter definierten Umgebungsbedingungen durchgeführt, wobei entweder eine feste Metallprobe auf dem Substrat aufgeschmolzen oder ein zuvor verflüssigter Metalltropfen mittels Keramikröhrchen auf das Substrat gegeben wird. Seltenener kommen tensiometrische Methoden zum Einsatz [163].

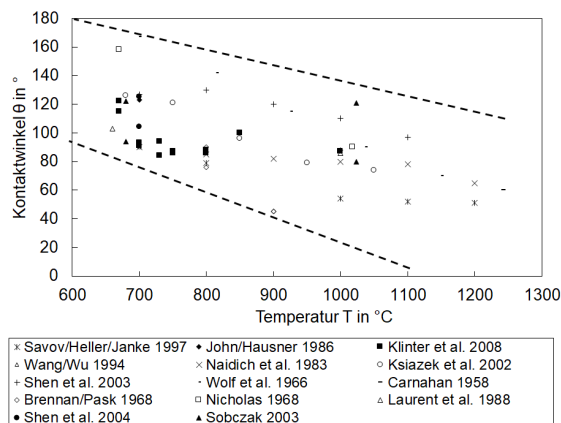


Abbildung 2.10: Literaturdaten θ im Al-Al₂O₃-System

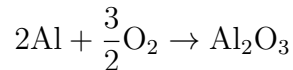
p^{tot} in Pa	θ_{700C} in °	θ_{1000C} in °
$1,33 \cdot 10^{-2}$	167	98
$3,80 \cdot 10^{-3}$	120	88
$3,00 \cdot 10^{-4}$	164	72
$4,00 \cdot 10^{-5}$	123	88
$4,00 \cdot 10^{-5}$	123	88

Tabelle 2.6: Literaturdaten (θ) θ abh. von p^{tot} im Al-Al₂O₃-System

Wie in der Abbildung zu sehen, ist, trotz einer Vielzahl an veröffentlichten Untersuchungen auch bei ähnlichen Parametern, die Variationsbreite der Ergebnisse so groß, dass die berechneten Adhäsionsarbeiten beispielsweise sogar bis um den Faktor 21 für das Al-Al₂O₃-System schwanken [164]. Der technologisch interessante Messbereich der Benetzungseigenschaften von Aluminium liegt zwischen 700 – 1000 °C, allerdings birgt die Messung des Kontaktwinkels über die Sessile Drop-Methode Schwierigkeiten: Neben chemischen Inhomogenitäten der Substrate und der Wahl von Messatmosphäre und -druck spielen auch Oberflächenrauheiten eine wichtige Rolle.

Handelt es sich bei dem untersuchten System um ein non-reaktives System, können die oben genannten Parameter leicht charakterisiert werden und sind während der gesamten Messung gültig. Non-reaktive Systeme sind durch eine extrem schnelle Kinetik und geringe Temperaturabhängigkeit des Kontaktwinkels geprägt. Reaktive Systeme hingegen neigen zu umfangreichen chemischen Reaktionen in deren Verlauf sich häufig neue Feststoffe an der Metall-Substrat-Grenzfläche bilden. Die Oberflächenrauheit des Substrats kann sich durch die chemische Interaktion stark verändern, beispielsweise können Grate (Al/Al₂O₃, [165]), raue Reaktionsproduktschichten (Al/C, [166]), feine Niederschläge um die Tropfenperipherie (Al/ZnO, [167]), Perturbationen der Dreiphasenkontaktlinie (Al/NiO, [168]) sowie Oberflächen-Whisker (Al/MgAl₂O₄, Al/MgO [169]) entstehen oder sich teilweise unter Vakuum geschlossene Porositäten nach dem Polieren wieder öffnen [164] sowie das Substrat verdampfen.

fen (Al/CaF₂, [170]). Ebenso ist eine chemische Modifizierung der Substratoberfläche durch eine Reaktion mit dem Schmelzetropfen möglich; hier sind beispielsweise die selektive Oxidation oder Deoxidation (Al/AlN, Al/Si₃N₄, Al/TiN [171], Al/SiC [172]), Ablagerung von Kohlenstoff [173] oder Phasentransformation des Substratmaterials (Al/Al₂O₃ [174]) zu nennen. Die Messatmosphäre, exakter der Anteil an Sauerstoff im Gas, ist entscheidend für die Benetzung des Metalltropfens mit der Keramikoberfläche. Aufgrund der hohen Oxidierbarkeit besitzt der Aluminiumtropfen von Beginn an eine Oxidschicht, wodurch die Messung der tatsächlichen Al-Keramik-Grenzfläche (intrinsische Benetzbarkeit) nahezu unmöglich wird [175]. Es kann die Reaktion



angenommen werden. Die Oxidhaut führt zu sehr hohen, nahezu konstanten Kontaktwinkeln unter Vakuum zwischen 600 °C bis zu einer kritischen Temperatur, gefolgt von einem plötzlichen Abfall von θ , da die Oxidschicht von der Aluminiumoberfläche verschwindet [175]. Die Kontaktwinkelwerte fallen auf unter 90° und sind substratabhängig. WEIRAUCH stellte fest, dass der Kontaktwinkel linear von der Filmdicke der Oxidschicht abhängt, wobei der Kontaktwinkel umso größer ist, je dicker der Oxidfilm. Eine Extrapolation zur Schichtdicke = 0 bei 800 °C führt zu einem intrinsischen Kontaktwinkel von $\theta \approx 80^\circ$ [176]. Bei Temperaturen oberhalb 1000 °C kann beobachtet werden, dass die Oxidschicht mit der Zeit verschwindet, was entweder durch ein Auflösen des Sauerstoffs im Aluminiumtropfen oder, wahrscheinlicher, durch einen dynamischen Prozess bei längeren Haltezeiten im Hochvakuum [6] erklärbar ist. Durch dieses reaktive Verhalten ist der Kontaktwinkel stark temperaturabhängig, auch spielt die Benetzungskinetik eine entscheidende Rolle.

2.4 Haftkräfte und deren Berechnung

Seit dem 17. Jahrhundert werden Kräfte wissenschaftlich untersucht. Weiterentwicklungen in der Mathematik, aber auch die Rückkehr zur Überlegung dass es Moleküle gibt, führten fortan zu einem exponentiellen Anstieg des Wissens und unserem heutigen Verständnis über Naturkräfte. Zwei dieser Kräfte sind die starke und schwache Kernkraft; diese sind sehr kurzreichweitig (10^{-5} nm) und wirksam zwischen Protonen, Elektronen sowie anderen Elementarteilchen. Die anderen beiden Kräfte, Gravitation und Elektromagnetismus, wirken zwischen Atomen und Molekülen über eine deutlich größere Distanz (subatomar bis praktisch infinit) und bestimmen das alltägliche Verhalten von Dingen.

In den nachfolgenden Kapiteln werden DLVO- und nonDLVO-Kräfte erläutert, auf Nanoblasen und den daraus resultierenden Kapillarkräften eingegangen, Sinterung von Partikeln beschrieben und Haftkraftmodelle rauer Oberflächen vorgestellt.

2.4.1 DLVO-Kräfte: van der Waals-Wechselwirkungen

Die DLVO-Theorie, benannt nach DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, und OVERBEEK, wird zur Beschreibung des Verhaltens dispergierter Partikel in wässrigen

Lösungen genutzt. Nach der DLVO-Theorie ist das Verhalten der Partikel (Koagulation, Dispersion) als Zusammenspiel zweier Kräfte zu verstehen. Dabei wird die VAN DER WAALS-Kraft immer als anziehende Komponente verstanden, der gegenüber eine abstoßende Kraft (hervorgerufen durch eine elektrostatische Doppelschicht) wirkt, welche stark abhängig von der Salzkonzentration und der Ionenstärke in der Lösung ist.

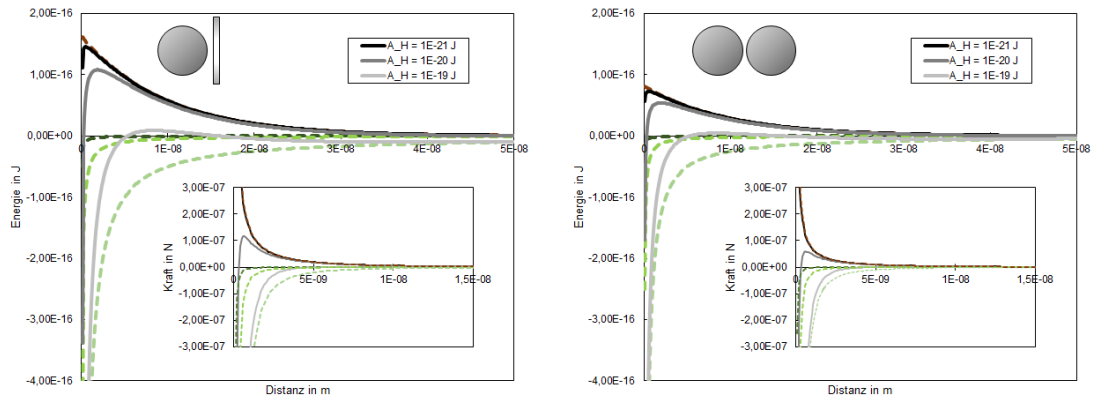


Abbildung 2.11: Energie/Kraft-Abstands-Profile der DLVO-Kräfte unter Variation der HAMAKER-Konstanten für die Geometrien Kugel-Platte und Kugel-Kugel mit $\epsilon_0 = 8,854e-10 \text{ C}^2/\text{m}$, $\epsilon_r = 78,4$, $\psi = 25 \text{ mV}$ und $c = 0,001 \text{ mol/L}$ eines 1:1 Elektrolyten. Grün gestrichelt: VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, braun gestrichelt: Doppelschichtwechselwirkung, grau bis schwarz: Gesamtwechselwirkungen

Obwohl in dieser Arbeit Wasser als Modellflüssigkeit genutzt wird, werden Kräfte, hervorgerufen durch elektrostatische Doppelschichten, nicht berücksichtigt, da der Fokus vornehmlich auf Haftkräften zwischen hydrophoben rauen Oberflächen liegt und der Einfluss der Doppelschichtkräfte im Realprozess Metallschmelzefiltration keine Rolle spielt. Dennoch sollte klar sein, dass Salze auch die HAMAKER-Konstante beeinflussen können (siehe dazu im Anhang Kapitel [7.1](#)). Für ausführliche Informationen zu Doppelschichtkräften und Randbedingungen sei auf die Bücher von LYKLEMA [\[177\]](#), BUTT [\[178\]](#) und ISRAELACHVILI [\[138\]](#) verwiesen. In Abbildung [2.11](#) ist exemplarisch die Gesamtenergie der DLVO-Wechselwirkungen unter Variation der HAMAKER-Konstanten bzw. Oberflächengeometrie dargestellt. VAN DER WAALS-Wechselwirkungen sind von universeller Bedeutung, da sie zwischen jeglichen Molekül- oder Oberflächenkombinationen wirken. VAN DER WAALS beschrieb diese Wechselwirkungen in Form einer Kontinuitätsgleichung, welche das finite Volumen der Gasmoleküle sowie intermolekulare attraktive Kräfte berücksichtigt. Intermolekulare Kräfte können auf Basis elektrostatischer Wechselwirkungen (COULOMB-Wechselwirkungen) verstanden werden, wenn mindestens eines der beiden Moleküle ein Dipolmoment besitzt. Die COULOMB-Kraft beschreibt hierbei die elektrostatische Kraft zwischen zwei Punktladungen Q_1 und Q_2 in einem Medium: $E_{\text{Coulomb}} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0 L}$, wobei L dem Abstand zwischen beiden Punktladungen, ϵ_r der elektrischen Permittivität und ϵ_0 der elektrischen Feldkonstante entsprechen. Dieser Ansatz kann mittels Superpositionsprinzip auf Dipole übertragen

werden und wird zur Beschreibung der KEESOM- und DEBYE-Wechselwirkungen genutzt, welche neben der LONDON-Wechselwirkung summiert den VAN DER WAALS-Wechselwirkungen entsprechen.

KEESOM-Wechselwirkungen beschreiben das Verhalten zweier, frei rotierender Dipole welche sich aufgrund ihrer Ladung präferiert orientieren (d.h. mit entgegengesetzten Ladungen gegenüber stehen), wobei dem die thermische Energie entgegenwirkt. Gemittelt ergibt sich die KEESOM-Energie zu $E_{\text{Keesom}} = -\frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{3(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 k_B T L^6} = \frac{C_{\text{orient}}}{L^6}$ mit den Dipolmomenten μ_i , der BOLTZMANN-Konstante k_B und der Temperatur T . DEBYE-Wechselwirkungen treten auf, wenn eine Ladung bei Annäherung an ein unpolares Molekül eine Ladungsverschiebung bei diesem bewirkt. Analog dazu induziert ein Molekül mit statischem Dipolmoment ein Dipolmoment bei einem polarisierbaren Molekül. Können beide Dipole frei rotieren, ergibt sich die DEBYE-Wechselwirkung zu $E_{\text{Debye}} = -\frac{\mu^2 \alpha}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 L^6} = \frac{C_{\text{ind}}}{L^6}$, wobei α der elektrischen Polarisierbarkeit des unpolaren Moleküls entspricht. KEESOM- sowie DEBYE-Wechselwirkungen erklären jedoch nicht, weshalb sich auch zwei unpolare Moleküle anziehen wie dies zum Beispiel bei der Gaskondensation der Fall ist.

FRITZ LONDON nutzte zur Erklärung dieser Phänomene statt der klassischen physikalischen Beschreibung die Störungstheorie der Quantenmechanik. Hier wird angenommen, dass ein Atom zu jedem Zeitpunkt polarisierbar ist, da der positiv geladene Kern von Elektronen mit sehr hoher Frequenz (10^{15} - 10^{16} Hz) umkreist wird. Das bedeutet, dass sich nur die Richtung der Polarisierung ändert, wobei sich zwei annähernde Oszillatoren gegenseitig beeinflussen. Da anziehende Wechselwirkungen eine höhere Wahrscheinlichkeit als repulsive besitzen, führt dies im Mittel zu einer attraktiven Kraft. Die LONDON- bzw. Dispersionswechselwirkung ergibt sich zu $E_{\text{London}} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{(4\pi\epsilon_r\epsilon_0)^2 L^6} \frac{h\nu_1 \nu_2}{\nu_1 + \nu_2} = \frac{C_{\text{disp}}}{L^6}$. Hier sind $h\nu_i$ die Ionisationsenergien. Die optischen Eigenschaften gehen in Form der Anregungsfrequenzen in die Gleichung ein. Die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen berechnen sich schließlich zu

$$E_{\text{vdW}} = -\frac{C_{\text{orient}}}{L^6} - \frac{C_{\text{ind}}}{L^6} - \frac{C_{\text{disp}}}{L^6} = -\frac{C_{\text{vdW}}}{L^6} \quad (2.9)$$

wobei die LONDON-Wechselwirkungen bis auf einige Ausnahmen (z.B. Wasser) dominieren. Da sich ein elektrisches Feld mit einer finiten Geschwindigkeit (Lichtgeschwindigkeit) ausbreitet, erfolgt die Induzierung des Dipols nur dann, wenn das elektrische Feld genügend Zeit hat um die Distanz zum zweiten Molekül zu überwinden, bevor das fluktuierende Dipolmoment sich erneut vollständig geändert hat. Das heißt, wenn die Distanz einen gewissen Wert (i.d.R. 10 nm) überschreitet, fällt die VAN DER WAALS-Wechselwirkung steiler als $\frac{1}{L^6}$ ab, man spricht auch von Retardation.

Für die Übertragung der VAN DER WAALS-Kräfte auf makroskopische Körper entwickelte HAMAKER einen Ansatz, der auf die paarweise Summation aller Kräfte zwischen allen Molekülen setzt [179]. Dieser mikroskopische Ansatz summiert zunächst alle Wechselwirkungen zwischen einem Molekül und einem infinit großen Körper,

wobei die Moleküldichte ϱ_B über das gesamte Körpervolumen integriert wird.

$$\begin{aligned} E_{\text{Mol-Platte}} &= -C_{AB} \iiint \frac{\varrho_B}{L^6} dV = -C_{AB} \varrho_B \int_0^\infty \int_0^\infty \frac{2\pi r dr dx}{[(L+x)^2 + r^2]^3} \\ &= -\frac{\pi \varrho_B C_{AB}}{6L^3} \end{aligned} \quad (2.10)$$

mit der materialspezifischen Konstante C_{AB} . In einem zweiten Schritt werden die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen zwei infinit großen Feststoffen berechnet (mit der Moleküldichte des zweiten Körpers ϱ_A):

$$\begin{aligned} E_{\text{Platte-Platte}} &= -\frac{\pi \varrho_B C_{AB}}{6} \iiint \frac{\varrho_A}{(L+x)^3} dV = -\frac{\pi \varrho_B C_{AB}}{6} \int_0^\infty \int_{-\infty}^\infty \int_{-\infty}^\infty \frac{\varrho_A dz dy dx}{(L+x)^3} \\ &= -\frac{\pi \varrho_B \varrho_A C_{AB} \cdot A}{12L^2} \end{aligned} \quad (2.11)$$

wobei $\pi^2 \varrho_B \varrho_A C_{AB}$ der HAMAKER-Konstanten A_H und A der Interaktionsfläche entsprechen. Häufig wird die Energie pro Einheitsfläche, $E_{\text{Platte-Platte}}^A = -\frac{A_H}{12\pi L^2}$, angegeben. Klar ersichtlich ist die veränderte Abstandsabhängigkeit bei makroskopischen Körpern, die zu signifikanten attraktiven Kräften führt, sobald zwei Körper sich entsprechend angenähert haben. Mit diesem Ansatz ist es möglich, die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen auch für andere Geometrien zu bestimmen. Da der HAMAKER-Ansatz zur Berechnung von A_H aber nur die paarweise Interaktion, jedoch nicht die Beeinflussung durch beispielsweise ein drittes Molekül sowie keine Retardationseffekte berücksichtigt, ist dieser Ansatz für die präzise Bestimmung von Feststoffeigenschaften nicht geeignet. Eine Alternative, bei der leichter zugängliche Bulkmatereialeigenschaften zur Berechnung verwendet werden, ist die LIFSHITZ-Theorie bzw. der makroskopische Ansatz. Basierend auf Erkenntnissen von CASIMIR wurden nun auch elektromagnetische Fluktuationen, die in Verbindung mit den dielektrischen Eigenschaften eines Materials stehen, berücksichtigt und es wurde möglich, auch ein drittes Material (welches sich zwischen den beiden Festkörpern befindet) in die Berechnungen mit einzubeziehen. Durch Veröffentlichungen von VAN KAMPEN [180], PARSEGAN [181, 182], NINHAM [183, 184] und anderen wurde der LIFSHITZ-Ansatz einem breiten wissenschaftlichen Publikum zugänglich, da vorhandene dielektrische Daten zur Berechnung genutzt werden konnten. Die dielektrischen Eigenschaften eines Materials werden in der Regel über eine frequenzabhängige dielektrische komplexe Antwortfunktion abgebildet, wobei spektrale Informationen des Materials in bestimmten Absorptionsbereichen nur schwer zugänglich sind. NINHAM und PARSEGAN entwickelten eine deutlich simplere Repräsentation dieser dielektrischen Antwortfunktion durch Einführung einer imaginären Antwortfunktion $\epsilon(i\zeta_n)$, welche rein mathematisch ohne physikalische Bezug zum Materialverhalten ist [185], aber eine akkurate Bestimmung der HAMAKER-Konstanten ermöglicht (Modell des gedämpften Oszillators).

$$\epsilon(i\zeta_n) = 1 + \frac{B}{1 + \zeta\tau} + \sum_{j=1}^N \frac{C_j}{1 + (\frac{\zeta}{\omega_j})^2 + \frac{g_j\zeta}{\omega_j^2}} \quad (2.12)$$

mit $\zeta_n = \frac{2n\pi k_B T}{\hbar}$, wobei n der Laufzahl, k_B der BOLTZMANN-Konstante, T der Temperatur und \hbar dem reduzierten PLANCKSchen Wirkungsquantum entsprechen. Der mittlere Term der obigen Gleichung (DEBYE-Relaxationsterm) beschreibt den Beitrag durch Ausrichtung permanenter Dipole (v.a. bei polaren Flüssigkeiten wie Wasser signifikant); der Summenterm umfasst die Absorptionspeaks im infraroten (IR) und ultravioletten (UV) Bereich. B und τ sind hierbei die Oszillatorstärke und der Dämpfungskoeffizient im Mikrowellenbereich und g_j , ω_j sowie C_j entsprechen dem Dämpfungskoeffizienten, charakteristischen Absorptionsfrequenzen und Absorptionsstärken im IR- bzw. UV-Bereich. Nach der LIFSHITZ-Theorie berechnet sich die HAMAKER-Konstante zwischen makroskopischen Körpern (Material 1 und 2 mit Zwischenmedium 3) unter Berücksichtigung von Retardation schließlich über

$$A_{H132} = -\frac{3}{2}k_B T \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \int_{r_n=0}^{\infty} x \ln\{[1 - \Delta_{13}\Delta_{23}e^{-x}][1 - \bar{\Delta}_{13}\bar{\Delta}_{23}e^{-x}]\} dx$$

$$\Delta_{jk} = \frac{\epsilon_j s_k - \epsilon_k s_j}{\epsilon_j s_k + \epsilon_k s_j} \quad \bar{\Delta}_{jk} = \frac{s_k - s_j}{s_k + s_j} \quad s_k^2 = x^2 + \left(\frac{2L\zeta_n}{c}\right)^2 (\epsilon_k - \epsilon_3) \quad (2.13)$$

$$r_n = \frac{2L\zeta_n \sqrt{\epsilon_3}}{c} \quad \epsilon_k = \epsilon(i\zeta_n)$$

wobei der Nullfrequenz-Anteil mit 0,5 multipliziert wird. Die Dispersionsrelationen im Integral enthalten die jeweiligen Funktionen Δ_{jk} und $\bar{\Delta}_{jk}$, welche die Unterschiede der dielektrischen Eigenschaften von zwei Materialien definieren. s_k^2 ist ein zusätzlicher Dämpfungsterm, der die Retardationseffekte beschreibt, c repräsentiert die Lichtgeschwindigkeit in Vakuum. Die HAMAKER-Konstante kann mittels dieser Gleichungen nur numerisch gelöst werden (z. B. mittels GAUSS-LAGUERRE-Quadratur), wobei es aber auch Ansätze, die eine vereinfachte Gleichung unter Berücksichtigung der Retardation beschreiben, gibt [186]. Häufig wird der Anteil an Retardation vernachlässigt, da nur die Extremwerte $L \rightarrow 0$ und damit $s_k \rightarrow x$ bzw. $L \rightarrow \infty$ und damit $r_n \rightarrow \infty$ von Interesse sind. Der verbleibende Logarithmus-Term $[1 - \Delta_{13}\Delta_{23}e^{-x}]$ wird in eine Potenzreihe umgewandelt, $\ln(1-p) = \sum_{s=1}^{\infty} (-\frac{p^s}{s})$, sodass sich als analytische Lösung

$$A_{H132} = -\frac{3}{2}k_B T \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{s=1}^{\infty} \frac{(\Delta_{13}\Delta_{23})^s}{s^3} \quad (2.14)$$

ergibt. Mittels entsprechend hoher Laufzahl n , genügend Summentermen s und den optischen Daten der Materialien lassen sich schließlich hinreichend genau die HAMAKER-Konstanten berechnen. HOUGH und WHITE geben beispielsweise an, dass ein einziger Summenterm zu einem Fehler $< 15\%$ (i.d.R. $< 5\%$) führt [185]. In der Regel sind $s = 5$ Summenterme und eine Laufzahl von $n = 2000$ hinreichend genau. Häufig wird die HAMAKER-Konstante in der Fachliteratur auch über Kombinationsregeln berechnet, wobei oft auf tabellierte Werte einzelner Materialien zurückgegriffen wird. Die so berechneten HAMAKER-Konstanten weichen für einige Systeme jedoch um bis zu einer Größenordnung ab oder weisen ein falsches Vorzeichen auf [187], sodass diese Ansätze nur dann genutzt werden sollten, wenn

keine Spektraldaten vorhanden sind. Für ausführlichere Informationen sei neben der genannten Literatur auf die Lehrbücher von HUNTER [188], ISRAELACHVILI [138], BUTT und KAPPL [178] sowie auf die Übersicht von BOWEN und JENNER [189] verwiesen. Tabelle 2.7 zeigt eine Übersicht der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen für verschiedene Geometrien makroskopischer Körper.

Tabelle 2.7: Gegenüberstellung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen idealen Geometrien ($L \ll R$)

	Platte-Platte	Kugel-Kugel	Kugel-Platte	Zylinder-Zylinder
Energie	$-\frac{A_{H132}}{12\pi L^2}$	$-\frac{A_{H132}}{6L} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$	$-\frac{A_{H132} R}{6L}$	$-\frac{A_{H132}}{12\sqrt{2}L^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}}$
Kraft	$-\frac{A_{H132}}{6\pi L^3}$	$-\frac{A_{H132}}{6L^2} \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}$	$-\frac{A_{H132} R}{6L^2}$	$-\frac{A_{H132}}{8\sqrt{2}L^{\frac{3}{2}}} \sqrt{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}}$

Werden die interagierenden Geometrien komplexer, ist die Integration der Energie über den gesamten Wechselwirkungsbereich sehr aufwendig, jedoch lassen sich Kräfte zwischen makroskopischen Körpern auch einfacher ermitteln (experimentell, siehe dazu auch Kapitel 2.2). DERJAGUIN entwickelte eine Approximation bei komplexen Geometrien, die valide für jegliche Art von Kraftgesetz, nicht nur VAN DER WAALS-Kräfte, ist [190]. Die ursprüngliche Formulierung bezog sich auf die Wechselwirkung zwischen zwei Kugeln mit den Radien R_1 und R_2 . Wenn $R_1 \gg L$ und $R_2 \gg L$ gilt, dann kann die Wechselwirkungskraft über kleine Kreisflächen $2\pi x dx$ zwischen den beiden Oberflächen integriert werden, wobei diese als lokal flach betrachtet werden und mit dem Abstand $z = L + z_1 + z_2$ entfernt sind. Dies kann für Partikel im Mikrometerbereich als gegeben angenommen werden und wurde auch experimentell bestätigt [191]. Mit $F(L) = \int_L^\infty 2\pi x dx f(z)$ (wobei $f(z)$ der Kraft pro Einheitsfläche zwischen zwei ebenen Oberflächen entspricht) kann über den Sehnensatz $x^2 \approx 2R_1 z_1 = 2R_2 z_2$ und $dz = (\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2})x dx$ die Beziehung zwischen der Kraft zweier Kugeln und der Energie pro Einheitsfläche $E(D)$ bei flachen Oberflächen berechnet werden:

$$F(L) = \int_L^\infty 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) f(z) dz = 2\pi \left(\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right) E^A(L) \quad (2.15)$$

wobei sich für das System Kugel-Platte $F(L) = 2\pi R E^A(L)$ ergibt. Die DERJAGUIN-Approximation ist deshalb so nützlich, da Theorie (Platte, Energie) mit Experiment (z.B. Partikel, Kraft) gegenübergestellt und verschiedene Messreihen miteinander verglichen werden können, da die Kraft proportional abhängig von einem geometrischen Faktor ist. Neben der genannten Einschränkung, dass die Reichweite der Wechselwirkung deutlich kleiner als die Krümmungsradien sein müssen (d.h. invalide für kleine Partikel bzw. langreichweitige Kräfte), müssen die gekrümmten Oberflächen außerdem eine konvexe Form aufweisen. BHATTACHARJEE et al. entwickelten deshalb die Oberflächenelement-Integrationsmethode (OEI) [192], mit der gezeigt werden konnte, dass konkave Profile eine bis zu fünfmal höhere Wechselwirkungsenergie aufweisen können [193].

2.4.2 nonDLVO-Kräfte

Neben den DLVO-Kräften können eine Reihe weiterer Interaktionen, abhängig vom jeweiligen System, auftreten. So kann über die DLVO-Theorie beispielsweise nicht das Anschwellen von Tonmineralen [194] und Lipid-Doppelschichten [195] in Wasser (trotz hoher Salzkonzentrationen) erklärt werden. Nachfolgend werden Hydratation und „hydrophobe“ Wechselwirkung zwischen harten, anorganischen Materialien erläutert. Für weiterführende Informationen zu anderen nonDLVO-Kräften sei auf die Fachliteratur verwiesen [138, 178, 188].

Die *Hydratationskräfte* sind kurzreichweitig, wobei diese Kräfte zwischen hydrophilen Oberflächen repulsiv sind und exponentiell abklingen, sodass vereinfacht für die flächenbezogene Wechselwirkungsenergie

$$E^A(L) = E_0 e^{-\frac{L}{\lambda_h}} \quad (2.16)$$

gilt. $E(L)$ entspricht dabei der Energie die benötigt wird, um sogenanntes Hydrationswasser von der Oberfläche zu entfernen. Die Abklinglänge λ_h erreicht in der Regel bis ≈ 1 nm. Hydrationswechselwirkungen wurden oft zwischen Glimmer- und Silikaoberflächen untersucht, wobei diese zwei sehr verschiedene Arten von Hydrationskräften aufweisen. Während bei Glimmeroberflächen die Hydrationskraft bei hoher Elektrolytkonzentration von der Hydrationszahl der an den Oberflächen gebundenen Kationen abhängig ist und charakteristische Oszillationen bei sehr kleinen Abständen aufweist [196–198], scheinen SiO_2 -Oberflächen bezüglich der Art der Ionen sehr insensitiv ohne Auftreten von Oszillation zu sein [199]. DUCKER et al. konnten bei Aluminiumoxid zeigen, dass die gemessene Hydrationskraft (je nach pH-Wert der wässrigen Lösung) entweder dem Verhalten bei Glimmer oder SiO_2 entspricht [200]. Im Allgemeinen werden oszillierende Kräfte auf die Umordnung der Flüssigkeitsmoleküle durch den enger werdenden Zwischenraum zwischen zwei ideal glatten Oberflächen zurückgeführt, wobei diese periodisch, circa 1–2 Moleküllängen, oszillieren und keiner attraktiven Flüssig-Flüssig- oder Flüssig-Wand-Wechselwirkung benötigen [201]. Die monoton abfallende repulsive Kraft zwischen Silika-Oberflächen ist stattdessen intrinsisch, da sie auf vorhandene Silanolgruppen an der Oberfläche zurückgeführt wird [199]: Die negativ geladenen Hydroxylgruppen verschieben die VAN DER WAALS- und Doppelschicht-Wechselwirkungsebenen um wenige Ångström, was effektiv zu stärkerer Repulsion führt [113, 138].

Diese sehr verschiedenen Mechanismen können bis heute nicht völlig erklärt werden, sodass eine Reihe unterschiedlicher Theorien zur quantitativen Beschreibung der Hydrationskraft aufgestellt wurden. Nach KJELLANDER et al. sind Hydrationskräfte rein oszillativ und additiv zu den DLVO-Kräften [202]. MARČELJA et al. wiederum gehen von einer monoton exponentiellen Repulsion aus, die aber von oszillierenden Kräften überlagert sein kann [195]. Auch hier wird die Hydrationskraft zu den DLVO-Kräften addiert. In anderen Studien werden die Hydrationskräfte mit den Doppelschicht-Wechselwirkungen in Beziehung gesetzt und können somit nicht separat additiv betrachtet werden [203]. Bei allen Ansätzen wird jedoch vernachlässigt, dass es sich im Realfall nicht um ideal glatte, homogene Oberflächen handelt, sodass es sehr fraglich ist, inwiefern dann Oszillation auftritt.

Im Gegensatz zu hydrophilen wirken zwischen hydrophoben Oberflächen attraktive nonDLVO-Kräfte, die sogenannten „*hydrophoben*“ Wechselwirkungen. ISRAELACHVILI und PASHLEY waren die ersten, welche zusätzliche attraktive Kräfte zwischen hydrophoben Oberflächen gemessen haben [204, 205]. Obwohl „hydrophobe“ Wechselwirkungen bedingt durch die sehr hohe Oberflächenspannung von Wasser eine Reihe bekannter Phänomene wie beispielsweise sehr hohe Kontaktwinkel der wässrigen Phase auf der hydrophoben Oberfläche, die Heterokoagulation von Blasen mit Partikeln, die Proteinfaltung oder auch Schlupf, Mizellenbildung und den Lotusblüteneffekt erklären [206], ist es bis heute nicht gelungen, eine übereinstimmende theoretische Beschreibung dieser Kräfte aufzustellen. Auch wenn unklar ist, ob es sich um eine Solvatationskraft durch Ausbildung einer depletionartigen Schicht nahe der Oberfläche, die auch als „Wasserverarmungsschicht“ bezeichnet wird [207, 208], eine langreichweitige elektrostatische [209, 210] oder VAN DER WAALS-Kraft handelt [211], ist davon auszugehen, dass es sich eher um eine Oberflächenkraft handelt. In den letzten 30 Jahren wurden zahlreiche Kraftmessungen zwischen hydrophoben Oberflächen zur Untersuchung und Beschreibung solcher Wechselwirkungen durchgeführt, wobei auf unterschiedlichsten Materialien gemessen wurde, so z.B. auf Oberflächen die natürlich hydrophob sind, auf welchen physisorbierte Monoschichten mit Kohlenwasserstoff/Fluorkohlenwasserstoffgruppen oder methylierte Schichten aufgebracht wurden, an Luft/Wasser- bzw. Dampf/Wasser-Grenzflächen und andere, beispielsweise silanisierte Oberflächen [138]. Die Ergebnisse verschiedener Veröffentlichungen sind mitunter mehrdeutig, da hydrophobe Oberflächen dazu neigen, Verunreinigungen und Blasen anzusammeln oder physisorbierte Polymergruppen umzulagern, wodurch letzten Endes eher sterische, kapillare oder elektrostatische Kräfte (attraktiv sowie auch repulsiv) wirksam werden. CHRISTENSON und CLEASSON [212] ordnen die verschiedenen Ergebnisse in drei Klassen ein: Bei starren, hydrophoben Oberflächen treten attraktive Wechselwirkungen erst bei sehr kleinen Distanzen $< 17 \text{ nm}$ auf und sind stärker als VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, was vermutlich auf die größer als erwartete Grenzflächenenergie zwischen Wasser und hydrophoben Oberflächen zurückzuführen ist. Werden die Oberflächen anschließend getrennt, tritt in vielen Fällen Blasenbildung durch Kavitation auf [213–217]. Hydrophobe Oberflächen, erzeugt durch physisorbierte Monoschichten, weisen i.d.R. eine doppelte Exponentialfunktion auf, die häufig auch in Lehrbüchern angegeben wird:

$$F_{\text{phob}} = -C_1 e^{\frac{L}{\lambda_1}} - C_2 e^{\frac{L}{\lambda_2}} \quad (2.17)$$

Die Gesamtkraft wird in zwei Komponenten, eine kurzreichweitige und eine langreichweitige untergliedert, mit C_1 und C_2 als spezifische Konstanten und λ_1 und λ_2 als jeweilige Abklinglängen für die Komponenten. Die wahren hydrophoben Wechselwirkungen entsprechen dabei der kurzreichweitigen Komponente, während der langreichweitige Part durch oben genannte Mechanismen auftritt. In unterschiedlichen Studien variieren die Konstanten und Abklinglängen mitunter stark [218, 219], was auf eine heterogene Schichtenbildung zurückgeführt wird: Es konnte nachgewiesen werden, dass sich die Schichten oft zu inselartigen Bilayern umordnen [220] und letzten Endes dann positiv geladene Bilayer mit negativ geladener Substratoberfläche wechselwirken. HAMMER et al. [221] unterteilen dagegen die „hydro-

phoben“ Wechselwirkungen in drei Beiträge, einem sehr langreichweitigen Teil hervorgerufen durch elektrostatische und/oder kapillare Wechselwirkungen, einen Teil mit mittlerer Reichweite (bis 20 nm), hervorgerufen durch eine erhöhte HAMAKER-Konstante infolge der Polarisierbarkeit des Wassers, und einen kurzreichweitigen Part der durch entropische Effekte (Strukturierung der Wassermoleküle) wirkt. Bei der dritten Gruppe, häufig silanisierte Oberflächen mit hohem Benetzungswinkel, treten in den Kraftabstandskurven oft sogenannte Stufen auf. Auch hier sind die Kräfte sehr langreichweitig. Die Stufen werden durch bereits auf den Oberflächen existierende Blasen hervorgerufen und führen zu kapillaren Wechselwirkungen, welche in Kapitel [2.4.3](#) im Detail erläutert werden. Die beiden Kraftbeiträge mit kurzer bzw. mittlerer Reichweite werden von anderen Autoren auch als „polare“ Wechselwirkung bezeichnet, wobei die Berechnung über Oberflächenenergien erfolgen kann, siehe dazu die Kapitel [2.3](#) und [2.4.5](#).

Relevante Parameter, welche die kurzreichweitig hydrophoben Wechselwirkungen beeinflussen, konnten bislang kaum ausgemacht werden, da sich die Ergebnisse unterschiedlicher Veröffentlichungen widersprechen. Beispielsweise ist unklar, inwiefern Elektrolyte diese Wechselwirkungen beeinflussen. Bei physisorbierten hydrophoben Oberflächen beeinflussen monovalente Ionen die Kräfte entweder gar nicht oder nur wenig, wobei die Abklinglänge leicht reduziert wird, bei divalenten Elektrolyten wird für höhere Konzentrationen eine längere Abklinglänge beobachtet oder keine Veränderung [\[222-224\]](#). Bei chemisorbierten Silanoberflächen haben laut ISHIDA et al. Elektrolyte kaum einen Einfluss auf die attraktiven Kräfte bei alkoxysilanierten Silikaoberflächen, jedoch lassen sich im Falle einer Octadecylthrichlorosilan-Beschichtung (OTS) während der Annäherung repulsive Kräfte bei niedriger Elektrolytkonzentration messen, was vermutlich auf eine unzureichende Beschichtung mit OTS oder eine Wechselwirkung des SiO_2 durch eine nicht völlige Abschirmung zurückzuführen ist [\[225, 226\]](#). PARKER et al. wiederum berichten, dass die attraktiven Kräfte zwischen dimethylchloro-silanisierten Silikaoberflächen nicht durch Elektrolyte beeinflusst wird und die langreichweitigen Kräfte der DLVO-Theorie folgen, wobei erst ab sehr kurzen Distanzen eine stärkere Attraktion gemessen wird [\[227\]](#). Unklar ist, inwiefern die Temperatur hydrophobe Wechselwirkungen beeinflusst: ISHIDA et al. zeigen, dass die Temperatur bei (chemisorbierten) hydrophoben Oberflächen kaum einen Einfluss auf kurzreichweitige hydrophobe Kräfte hat [\[225, 228\]](#). Im Gegensatz dazu nehmen die attraktiven Kräfte und Abklinglängen bei adsorbierten Monolayern mit höherer Temperatur ab [\[229\]](#). Die Art der Beschichtung scheint also maßgeblich das Verhalten hydrophober Wechselwirkungen zu beeinflussen. ISHIDA et al. untersuchten verschieden preparierte hydrophobe Oberflächen bezüglich ihrer hydrophoben Wechselwirkungen. Für physisorbierte wie auch chemisorbierte Oberflächen steigt die attraktive Kraft mit größer werdender Hydrophobizität (d.h. steigender Kontaktwinkel) signifikant an, wobei bei gleichem Kontaktwinkel größere Kräfte zwischen physisorbierten Oberflächen wirken und hydrophobe Wechselwirkungen auch bei $\theta = 40^\circ$ auftreten. Dies gilt auch für chemisorbierte Oberflächen, jedoch ist bei $\theta < 90^\circ$ keine hydrophobe Wechselwirkung messbar [\[230\]](#). Kurzreichweitig hydrophobe Wechselwirkungen werden auch zwischen hydrophil-hydrophoben Oberflächen gemessen, hier entsprechen längerreichweitige Wechselwirkungen der DLVO-Theorie, während auf kurze Distanzen nur eine etwas größere attraktive Kraft ge-

messen wird. Die Ursache wird in zusätzlichen elektrostatischen Wechselwirkungen gesehen [211, 227]. Die hydrophoben Wechselwirkungen auf diesen asymmetrischen Oberflächen sind messbar, sobald die besser benetzende Oberfläche einen Kontaktwinkel $\theta > 40^\circ$ besitzt [228]. Interessanterweise scheint die Annäherungsgeschwindigkeit bei physisorbierten Oberflächen keinen Einfluss auf die attraktiven Kräfte zu haben, während dies bei chemisorbierten Oberflächen der Fall ist [231]. Die in einigen Fällen beobachtete Bildung von Blasen durch Perturbation beobachten SOGA et al. wiederum nicht auf ihren chemisorbierten Oberflächen [230]. Zusammengefasst gibt es für die kurzreichweitigen hydrophoben Wechselwirkungen noch keinen Konsens. Eine mögliche Erklärung für diese Kräfte könnte bei Berücksichtigung sehr kleiner Luftschichten bei VAN DER WAALS-Wechselwirkungen vorliegen, dies soll im Kapitel 5.3 im Zuge der Modellentwicklung berücksichtigt werden.

Da für den Fokus dieser Arbeit vor allem die langreichweitigen „hydrophoben“, d.h. kapillaren, Wechselwirkungen von technischem Interesse sind, sei abschließend auf die Veröffentlichungen von CHRISTENSON et al. [212] und MEYER et al. [206] verwiesen. Eine kritische Zusammenfassung möglicher Messartefakte unterschiedlicher experimenteller Verfahren zur Untersuchung von kurzreichweitig hydrophoben Wechselwirkungen geben TABOR et al. [232].

2.4.3 Nanoblasen und Kapillarkräfte

Langreichweitig „hydrophobe“ Wechselwirkungen werden mittlerweile zumeist kleinen, kappenförmigen Blasen, sogenannten Nanoblasen (*nanobubbles*) zugeschrieben [138, 178, 233]. PARKER et al. [234] waren die ersten, welche die diskontinuierlichen Stufen in Kraftabstandskurven als kleine Blasen deklarierten, wobei Elektrolyte bis zu mittlerer Konzentration keinen signifikanten Einfluss auf die sehr langreichweitigen Kräfte haben. Die Existenz solcher kappenförmiger Blasen war lange Zeit umstritten, da mit herkömmlicher Thermodynamik die lange Lebensdauer nicht erklärbar war [235, 236], mitunter Oberflächenkontaminationen fälschlicherweise für Blasen gehalten wurden [237–240] und die Detektion der Blasen mitunter nicht gelang [241, 242]. Der erste Schritt hin zur Akzeptanz der Nanoblasen-Existenz war eine einheitlichere Vorgehensweise bei deren Erzeugung, die LOU et al. durch Lösemittel-Austausch und einer damit erzwungenen Verringerung der Gaslöslichkeit der Flüssigkeit einleiteten [243]. Daraufhin folgten eine Vielzahl an Veröffentlichungen, die sich mit der Erzeugung der Blasen, deren Stabilität und Eigenschaften, Einflussparametern sowie auch Anwendungsfällen beschäftigten (siehe Reviews von HAMPTON und NGUYEN [244], SEDDON und LOHSE [245] und LOHSE und ZHANG [246]). Gegenstand der Forschung sind Nanoblasen haftend an Oberflächen sowie Nanoblasen in der Bulk-Flüssigkeit. Da zum Einen die Existenz von Bulk-Nanoblasen stark debattiert wird [247] und zum Anderen der Fokus der Arbeit verstärkt auf an der Oberfläche haftenden Nanoblasen liegt, wird sich im weiteren Verlauf der Arbeit ausschließlich auf Oberflächen-Nanoblasen bezogen.

Nanoblasen können durch verschiedene Vorgehensweisen erzeugt werden, wobei in der Regel die Anzahl und Größe der Blasen deutlich höher auf hydrophoben Oberflächen ist [248]. Nach SIMONSON et al. können die Nanoblasen „spontan“ erzeugt werden, wobei die Ursache in einer unzureichenden Benetzung der hydrophoben

Oberfläche gesehen wird [249]. ISHIDA et al. zeigen ebenfalls, dass die Exposition der hydrophobierten Oberflächen an Luft essentiell für das Auftreten von Nanoblasen durch unvollständige Immersion ist: Während unter Ausschluss von Luft nur kurzreichweitige hydrophobe Wechselwirkungen gemessen werden, sind bei der zumeist angewandten Standardvorgehensweise zur Silanisierung (dabei erfolgt eine Trocknung an Luft) nach Immersion mit Wasser kapillare Wechselwirkungen messbar [250]. Auf rauen Oberflächen ist dieses Phänomen vor allem für größere Blasen bekannt [137]; es ist daher anzunehmen, dass kleine Rauheiten die Bildung der Nanoblasen unterstützen.

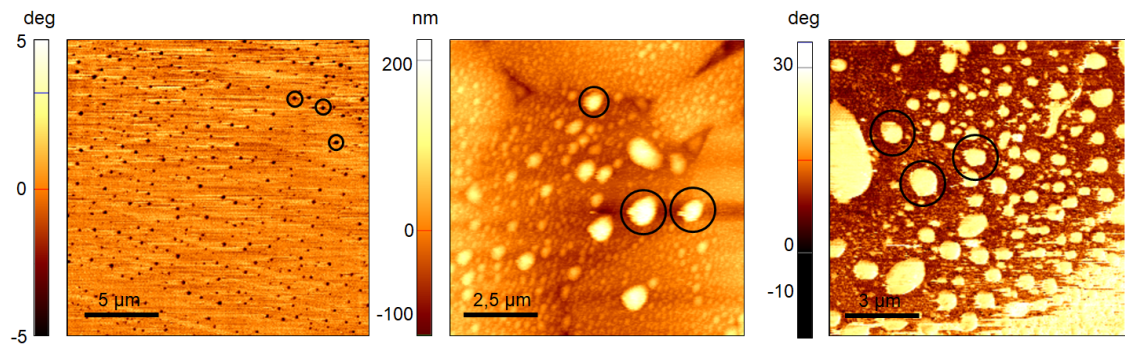


Abbildung 2.12: nanobubbles (Beispiele schwarz umrandet) erzeugt via Temperaturgradient auf einem sehr glatten hydrophoben Si-Wafer (links) bzw. einer rauen hydrophoben Al_2O_3 -Oberfläche (Mitte) sowie nach einem Ethanol-Wasser-Austausch auf einem hydrophoben Alumina-Partikel (rechts), Phasenkontrast-/Topografiescans erfolgten mittels Rasterkraftmikroskop im intermittierenden Modus

Die Erzeugung der Blasen durch Perturbation kann aufgrund von Hohlraumbildung mit lokalen Spannungs- und damit einhergehend Temperaturgradienten, die wie oben genannt, häufig beim Entfernen der hydrophoben Oberflächen auftreten, erklärt werden. Beispielsweise ist auf einer zuvor nanobubble-freien Oberfläche bei der zweiten Annäherung ein snap-in mit größerer Kraft messbar [215, 216]. Die am häufigsten genutzte Methode zur nanobubble-Generierung ist der Lösemittel-Austausch, zumeist *Solvent Exchange Method* genannt. Mit dieser Methode können die Blasen auch auf hydrophilen Oberflächen erzeugt werden [251], da starke Gasübersättigung auftritt: Die Substratoberfläche wird mit einer gasgesättigten Flüssigkeit benetzt (zumeist ein Alkohol) und dann durch eine zweite Flüssigkeit mit niedrigerer Gaslöslichkeit (zumeist Wasser) ersetzt. Blasen nukleieren in Abhängigkeit der Sättigungsgrad der Flüssigkeiten, d.h. bei gleicher Exposition bilden sich bei längerkeittigen Alkoholen größere nanobubbles [252, 253] und verschwinden vollständig wenn entgast wird oder die zweite Flüssigkeit gegen die erste ersetzt wird [254, 255]. Wird Ethanol dem Wasser zugegeben, verringert dies die Stärke und Reichweite der langreichweitigen Wechselwirkungen deutlich, was bspw. durch eine geringere Entropieänderung durch die verminderte Umstrukturierung der Wassermoleküle erklärt wird (Ethanol lagert sich vermehrt an den Oberflächen an) [226, 234]. Auch die Anzahl und Größe der Nanoblasen und damit die kapillaren Wechselwirkungen nehmen mit höherer Ethanolkonzentration ab [256], da die Gaslöslichkeit und Ober-

flächenspannung sinken. Nanoblasen können auch beim Tausch einer salzhaltigen wässrigen Lösung mit reinem Wasser gebildet werden [257]. In der Literatur sind jedoch widersprüchliche Zusammenhänge zu finden, sodass unklar ist, ob eine höhere Salzkonzentration zu mehr Nanoblasen führt oder nicht [258–260]. Salzlösungen können auch als eine Art Blanket wirken, sodass bei Trocknung unter kontrollierten Bedingungen die umschlossene Fläche sichtbar wird [261]. Eine Gasübersättigung kann ebenso erzwungen werden, wenn die Flüssigkeit [253, 262] oder das Substrat [263] erhitzt werden oder ein Austausch von kalter mit wärmerer Flüssigkeit erfolgt [264, 265], da dadurch die Gaslöslichkeit der gesamten Flüssigkeit bzw. lokal nahe der Oberfläche reduziert wird. Auch hier konnte gezeigt werden, dass die Blasengröße mit höherem Temperaturgradienten ansteigt [264], was auf eine höhere Gasübersättigung zurückzuführen ist. BERKELAAR et al. geben wiederum ein Maximum des Blasen-Totalvolumens zwischen 33–45 °C an [266], wobei das Wachstum bzw. die Schrumpfung benachbarter Blasen individuell erfolgt, d.h. nicht dem Mechanismus der OSTWALD-Reifung folgt, was auf Micropancakes (siehe dazu [245]) zurückgeführt wird. Die Nanoblasen-Generierung via Elektrolyse erfolgt durch Anlegen eines Potentials, welches Größe und Anzahl beeinflusst. Die Blasen wachsen mit der Zeit immer weiter an und lösen sich durch die steigende Auftriebskraft von der Oberfläche ab [267, 268].

Als Ursache der Langzeitstabilität [269] der Blasen kommen mehrere Theorien infrage, eine ausführliche Übersicht findet sich in [270]. Zu Beginn der Untersuchungen wurden häufig die Kontaktwinkel der Blasen berechnet, wobei sich der mikroskopische Kontaktwinkel mitunter stark vom makroskopischen unterscheidet [271–274]. Dies wurde mit einer starken Linienspannung am Dreiphasenkontakt begründet. Experimentell und theoretisch ermittelte Werte für die Linienspannung unterschieden sich jedoch enorm [274–276]; hinzukommt, dass die Messung mittels Rasterkraftmikroskop immer invasiv ist, sodass berechnete Höhen und Durchmesser der Nanoblasen auch unter Berücksichtigung der Tip-Geometrie eher ungenau sind [277]. DUCKER vertritt die Theorie, dass eine Kontaminationsschicht entlang der Blase diese stabilisiert [278], jedoch konnte in anderen Studien kein Zusammenhang zwischen Kontaminationskonzentration und Stabilität gefunden werden [279]. Die Blasen sind in der Lage zu koaleszieren bzw. durch OSTWALD-Reifung zu wachsen bzw. schrumpfen [280], was ebenfalls dieser Theorie widerspricht. SEDDON et al. führen die Langzeitstabilität auf einen veränderten Gaszustand innerhalb der Blasen zurück [245]. Die Moleküle bei KNUDSEN-Gas interagieren kaum miteinander und bewegen sich nur in der Nähe der Grenzfläche. Nach dieser Theorie wären nur Nanoblasen kleiner der mittleren freien Weglänge der Gasmoleküle stabil, jedoch sitzen auch deutlich größere Blasen stabil auf den Oberflächen [263]. BRENNER und LOHSE entwickelten die Theorie des dynamischen Gleichgewichts [281]: Das in Abhängigkeit von der Oberflächenspannung aus der Blase strömende Gas wird durch einen Zustrom an Gas am Dreiphasenkontakt in die Blase kompensiert. Dass sich eine Wasserverarmungsschicht an hydrophoben Oberflächen bildet ist bekannt [282, 283]; die Gasmoleküle akkumulieren in dieser Schicht und dienen somit als Reservoir. Auch wenn diese Theorie einige Phänomene erklärt und Molekulardynamik(MD)-Simulationen diese Erklärung bestätigen [284], gibt es nachweislich keinen Gleichgewichtsradius [259, 272]. Es ist unklar, woher die Energie für die Diffusion bezogen wird und wie-

so nanobubbles auch auf hydrophilen Oberflächen detektiert werden können. Durch Einbeziehung von VAN DER WAALS-Kräften zwischen Gasmolekülen konnten YASUI et al. zeigen, dass Nanoblasen auch auf hydrophilen Oberflächen stabil sitzen können [285]. Neben der dynamischen Gleichgewichtstheorie hat sich in den letzten Jahren vor allem die vereinheitlichte Theorie des Kontaktlinien-Pinnings mit Gasübersättigung etabliert. ZHANG et al. zeigten, dass sich zwar mit der Zeit bzw. dem Grad der Gasübersättigung die Höhen der Nanoblasen ändern, die Durchmesser jedoch recht stabil bleiben, was (trotz sehr glatter Oberflächen) auf gepinnte Blasen durch Heterogenitäten und Rauheiten zurückgeführt wird [286]. Der Druck innerhalb der Blase sinkt, wenn diese schrumpft und umgekehrt, sodass sich nanobubbles in einem metastabilen Zustand befinden. Die Notwendigkeit des Pinnings [246, 287] sowie der (Über)Sättigung der Flüssigkeit mit Gas konnte mittels MD-Simulation bestätigt werden [288, 289] und ist mit der Theorie von BRENNER und LOHSE kombinierbar. XIAO et al. untersuchten, inwiefern ein De-Pinning die Stabilität der Nanoblasen verringern kann, wobei lösliche und nicht lösliche surfactants mit unterschiedlicher Substratwechselwirkung via MD-Simulation genutzt wurden. Bei hoher Affinität zur Oberfläche adsorbieren lösliche und unlösliche Moleküle, es stellt sich ein WENZEL-ähnlicher Benetzungszustand ein (Kapitel 2.3.1) und die Nanoblasen verschwinden. Ist die Wechselwirkung gering, gehen lösliche surfactants in die Bulkphase der Flüssigkeit und beeinflussen die nanobubbles nicht signifikant. Bei unlöslichen surfactants reichern sich diese an der Grenzfläche Flüssig-Gas an und können die Form der Blase ändern [290].

Die Morphologie der nanobubbles ist, abgesehen vom Sättigungsgrad der Flüssigkeit, abhängig von den chemischen und physikalischen Eigenschaften des Substrats, sodass neben der kappenartigen Form mit zirkularer Dreiphasenkontaktlinie auf sehr glatten Oberflächen [286] irreguläre Formen auf rauen oder chemisch inhomogenen Oberflächen auftreten können, was wiederum durch Pinning-Effekte erklärbar ist. Die stärker gepinnten Blasen lassen sich, verglichen mit glatten Oberflächen, nur unter Aufwendung größerer Kontaktkräfte verschieben [126, 262]. In der Literatur finden sich vorrangig Untersuchungen zu nanobubbles auf sehr glatten Oberflächen, was wohl vor allem der deutlich einfacheren Wahl der Geräteparameter und einer vereinfachten Ergebnisanalyse geschuldet ist. Eine Übersicht zu Morphologie, Substraten und gängiger AFM-Parameter ist in Tabelle 2.8 zu finden [246, 291].

Tabelle 2.8: Übersicht Daten nanobubbles

Morphologie	Substrate	essentielle AFM-Parameter
d_{NB} im μm -Bereich	<i>glatt</i>	$k_{f,C} < 3 \text{ N/m}$
$h_{NB} < 500 \text{ nm}$	HOPG, Glimmer, PS	
$\theta_{NB} = 5 - 50^\circ$	Si/Glas beschichtet	$\frac{A_{setpoint}}{A} > 0,8$ für IM,
$k_{Blase} = 0,02 - 0,14 \text{ N/m}$	<i>rau</i>	d.h. kleine Kontaktkraft
in Rauheiten oder	beschichtete Keramik	
gleichmäßig verteilt	aufgeraute Substrate	PC: $\Delta\phi = 10 - 60^\circ$

YANG et al. zeigen [292], dass bei leicht aufgerauten Oberflächen ($rms = 2,7 \text{ nm}$) die Anzahl an Nanoblasen sinkt, eine ungleichmäßigere Verteilung auf der Oberfläche

detektierbar ist, die Blasen jedoch größer sind. Zu gleichen Ergebnissen kommen auch LI et al. [293], wobei sich in deren Untersuchung auf Polystyrol (PS) sogar Mikroblassen bilden. Werden deutlich rauere Systeme untersucht ($rms \approx 0,3 \mu m$), sind neben stark gepinnten Nanoblasen auch irregulär geformte Mikroblassen mittels Lichtmikroskop sichtbar, die zu sehr hohen kapillaren Wechselwirkungen führen. Die Berechnung von kapillaren Kräften verursacht durch kleine Blasen ist aufgrund der stark unterschiedlichen Größen im Vergleich zu den Modellannahmen, einer möglichen höheren Kapillaranzahl durch mehrere kleine Blasen im Kontaktbereich sowie dem metastabilen Gaszustand schwierig. In der Regel wird auf herkömmliche Kapillarkraftmodelle zurückgegriffen, die sich in ihrer Komplexität unterscheiden und diese mit einzelnen Messkurven verglichen. Eine Übersicht von nachfolgend beschriebenen Kapillarkraftmodellen ist in Tabelle 2.9 zu finden bzw. ergänzend in [291]; zu Partikel-Blase-Wechselwirkungen allgemein sei das Review von JOHNSON et al. [294] genannt.

Tabelle 2.9: Übersicht Kapillarmodelle für Nanoblasen (NB) mit der Grenzflächen-spannung γ , dem Partikelradius R bzw. dem normierten Partikelradius R^* , dem Kontaktwinkel θ , dem halben Öffnungswinkel α , der Distanz L und den Krümmungsradien r und l ; tip bezieht sich auf die Messspitze

Modell	Berechnung	Höhe NB
ATTARD	$F_{NB} = -\pi r_s^2 p_0 - 2\pi r_s \gamma$ $r_s \approx -\frac{3\gamma}{2p_0} [1 - \sqrt{1 + \frac{8Rp_0 \cos \theta}{9\gamma}}]$	200 nm
HAMPTON	$F_{NB} = -\pi R \gamma \sin \alpha [2 \sin(\theta - \alpha) + R \sin \alpha (\frac{1}{r} - \frac{1}{l})]$ $r = -\frac{R(1 - \cos \alpha) + L}{\cos(\theta - \alpha) + \cos \alpha}$ $l = R \sin \alpha - r[1 - \sin(\theta - \alpha)]$	500 nm
THORMANN/BUTT	$F_{NB} = 4\pi \gamma c R \left(1 - \frac{L}{\sqrt{\frac{V}{\pi R} + L^2}}\right)$ $V = \pi R^2 (1 - \cos \alpha) [R(1 - \cos \alpha) + 2L]$ $c = \frac{\cos(\theta + \alpha) + \cos \alpha}{2}$	63 nm
FRITZSCHE	$F_{NB} = 4,3 \cos \theta R^* \gamma$	400 nm
WALCZYK	$F_{NB} = 2\pi R_{tip} \gamma \cos \alpha \cos(\alpha + \theta_{tip})$	40 nm

Die Kapillarkraft besteht dabei immer aus einem Druckkraft- und einem Oberflächenspannungsterm. Bevor es zur Ausbildung eines Meniskus (und damit zu einer Kapillarkraft) kommt, wird häufig eine Repulsion während der Annäherung gemessen [259, 295], die entweder auf hydrodynamische Effekte oder eine Oberflächenladung der Blasen zurückgeführt wird [88, 296]. Das erste Kapillarkraftmodell für nanobubbles zwischen zwei Partikeln postulierte ATTARD unter Annahme der Minimierung der freien GIBBS-Energie, Zylinderapproximation der Gasbrücke zwischen zwei Partikeln und der Vernachlässigung der Druckänderung entlang der Grenzfläche [236]. HAMPTON et al. approximieren die brückenbildende Blase zwischen Partikel und planer Oberfläche mit einem Toroid und nehmen ein konstantes Volumen an [252]. Das Kapillarkraftmodell für Flüssigkeiten nach BUTT et al. [297], welches laut THORMANN auch für Kapillarkräfte durch Nanoblasen in Flüssigkeit angewandt werden kann [298], nutzt ebenfalls die Toroidapproximation wie beim

HAMPTON-Modell und beschreibt im dargestellten Fall die Kraft zwischen Partikel und planer Oberfläche. Durch Vernachlässigen des Oberflächenspannungsterms, Annahme eines konstanten Volumens und weiteren Vereinfachungen ist das Modell eher für größere Distanzen valide, wobei die ermittelten Kräfte mitunter zu hoch sind. Es scheint unwahrscheinlich, dass das Volumen innerhalb der Blase konstant bleibt, da Gas sehr kompressibel ist. Auch die Nutzung eines makroskopischen Kontaktwinkels ist fragwürdig, da sich diese bei nanobubbles durch das verstärkte Pinning unterscheiden. Bei kleinen Krümmungsradien wird der Meniskusumfang so groß, dass der Oberflächenterm nicht mehr zu vernachlässigen ist [291]. FRITZSCHE et al. nutzen wie ATTARD den energetischen Ansatz, jedoch wird das Modell hier um die ideale Gasgleichung erweitert, um auch die Druckänderung einzubeziehen [299]. Es zeigte sich, dass zwischen Druck im Meniskus und der Haftkraft zwischen zwei Partikeln kein direkter Zusammenhang besteht und die Stoffmenge in der Blase kaum einen Einfluss hat. Das bedeutet, dass die wesentlichen Parameter die Oberflächenenergien sind und eine vereinfachte empirische Gleichung genutzt werden kann. Ein Kapillarkraftmodell für die Interaktion hydrophobe Cantileverspitze mit Nanoblaste entwickelten WALCZYK et al., wobei die Cantileverspitze idealisiert als Kugel angenommen wird [300]. WALCZYKs Modell überschätzt jedoch die Kapillarkraft, was auf eine Hydrophobierung der Messspitze zurückgeführt wird. Die obigen Modelle gehen immer von ideal homogenen Oberflächen mit einer ideal kappenförmigen nanobubble aus. Es werden weder Pinning-Effekte noch die Interaktion mit mehreren Blasen betrachtet.

Die Detektion der Nanoblasten erfolgte in den letzten Jahren vorrangig mit dem Rasterkraftmikroskop. Ein großer Nachteil ist jedoch die chemische Blindheit bei der Detektion, wodurch die Blasen nicht von Kontamination in Form kleinster Tröpfchen unterschieden werden können [301]. Auch die Perturbation der Blasen durch die Messspitze ist ein bekanntes Problem und war Gegenstand zahlreicher Untersuchungen [302]. Der häufig genutzte intermittierende Modus hat den Nachteil, dass nicht klar ist mit welcher Kraft die Spitze auf die „Oberfläche“ drückt. Allen Veröffentlichungen ist gemein, dass nur sehr hohe Amplitudenverhältnisse $> 0,85$ zur Detektion der Blasen genutzt werden. Der neuere Peak Force Mode (Firma Bruker) erlaubt die Einstellung der Berührungskraft und es konnte eindeutig gezeigt werden, dass der Einfluss dieser Kraft signifikant ist [302]. Neben dem Rasterkraftmikroskop konnten nanobubbles auch mittels ATR-Infrarotspektroskopie, Quarzkristall Mikrowaage, Oberflächen-Plasmon-Resonanzspektroskopie, Fluoreszenz-Lebensdauer-Mikroskopie (FLIM), Kryofixierung, Transmissionselektronenmikroskopie oder auch Totalreflexionsmikroskopie nachgewiesen werden (für eine Auflistung relevanter Literatur siehe dazu das Review von LOHSE und ZHANG [246]).

Neben den grundlegenden Untersuchungen zu nanobubbles werden diese auch im Rahmen der Mikro-/Nanofluidik [303], der Medizin [304] und für verfahrenstechnische Anwendungen, z.B. in der Wasseraufbereitung [305], der Agglomeration [306], der Flotation [307] oder auch der Filtration [308] untersucht. Bezogen auf den Anwendungsfall Metallschmelzefiltration ist die Datenlage sehr überschaubar (siehe Kapitel 2.1). Zwar wird vermutet, dass Blasen für die Haftung der Inklusionen an der Filterwand relevant sind, Nano- bzw. Mikroblasen konnten bislang aber nicht unter Realbedingungen visualisiert werden. ASAD et al. konnten durch Simulation

für Stahlschmelzefiltration zeigen, dass bei der carbothermischen Reaktion zwischen Filter und gelöstem Sauerstoff kleine CO-Blasen entstehen, die entweder am Filter oder den Inklusionen nukleieren und damit die Filtrationseffizienz steigern [308].

2.4.4 Haftkräfte unter erhöhten Temperaturen, Sinterung

Haftkraftmessungen unter höheren Temperaturen, v.a. mit dem Rasterkraftmikroskop, sind vergleichsweise wenig verbreitet, sodass hier die experimentelle Datenlage eher schlecht ist. BERBNER et al. geben einen allgemeinen Überblick über adhäsive Mechanismen zwischen zwei Oberflächen bei erhöhten Temperaturen [309], wobei zwischen Kräften mit bzw. ohne Materialbrücken unterschieden wird. Haftkräfte mit Materialbrücken (z.B. Kristallisation, Sinterung, chemische Reaktion, hochviskose Binder) sind dabei in der Regel stärker.

LAI et al. untersuchten die Wechselwirkungen zwischen einem Si-Wafer und einem Cantilever mit flacher Messspitze bis 200 °C, wobei ausschließlich Haftkräfte ohne Feststoffbrücken auftreten [310]. Die Haftkraftverteilungen sind über den gesamten Temperaturbereich normalverteilt. Unter Umgebungsbedingungen tritt ein Haftkraftmaximum bei 100 °C auf, danach nimmt die Haftkraft zunächst leicht ab. Als Ursache für den Anstieg der Haftkraft kann die verstärkte Nukleation von Wassermenisken durch Kapillarkondensation auf den rauen, hydrophilen Oberflächen bei leicht höheren Temperaturen gesehen werden; adsorbierte Wasserschichten unterstützen diesen Vorgang noch. Bei 150 °C folgt erst ein steiler und anschließend ein leichter Abfall; es kommt zur Desorption der Wassermoleküle von der Oberfläche, sodass nur VAN DER WAALS- jedoch keine Kapillarkräfte wirksam sind, was verglichen mit Umgebungsbedingungen zu insgesamt niedrigeren Haftkräften führt. Dies konnte auch in anderen Studien experimentell nachgewiesen werden [311, 312]. Messungen unter trockener Stickstoffatmosphäre (keine kapillare Wechselwirkungen) zeigen dagegen einen steten Abfall der Haftkraft mit steigender Temperatur. Eine mögliche Ursache wird hier in einer stärkeren Schwingungsenergie der Atome gesehen, die die KEESOM-Wechselwirkungen und damit die VAN DER WAALS-Kräfte reduziert. Weiterhin konnten LAI et al. zeigen, dass sich die Federkonstante des Cantilevers im untersuchten Temperaturbereich nicht ändert, da der E-Modul des Cantilevermaterials nahezu konstant bleibt.

Der Fokus der Arbeit soll nachfolgend auf der Sinterung als Haftkraft mit Materialbrücken liegen. Unter Sintern versteht man technologisch im Allgemeinen die Verdichtung bzw. Verfestigung eines Pulvers unter Hitzeeinwirkung ohne vollständiges Aufschmelzen der beteiligten Komponenten, wobei außer Schwindung keine Formänderung auftritt. Für Partikel-Wechselwirkungen kann auch die physikalische Definition, Sintern entspricht dem Diffusionskriechen unter Einfluss von Kapillarkräften, verwendet werden [313, 314]. Eine Sinterung findet nur dann statt, wenn das Sinterpotenzial, d.h. die Änderung der freien GIBBS-Energie (freie Enthalpie) dG pro Anzahl beteiligter Atome $d\zeta$ negativ ist:

$$\Delta\mu = \frac{dG}{d\zeta} = \frac{\gamma_s dA_s + \gamma_{ss} dA_b + pdV}{d\zeta} < 0 \quad (2.18)$$

mit der Oberflächenenergie zwischen Partikel und Gas γ_s bzw. Partikel und Partikel/Platte γ_{ss} , den Grenzflächen Partikel-Gas A_s bzw. Partikel-Partikel/Platte

A_b , dem äußeren Druck p und der Volumenänderung dV . Das System strebt also die Minimierung der freien GIBBS-Energie an, was durch Oberflächenverkleinerung, Grenzflächenreduzierung und Ausheilen von Kristallfehlern möglich wird. Der Materialtransport findet an der Grenzfläche statt, wobei verschiedene Mechanismen, je nach Systembedingungen, auftreten können. Zu den Sintermechanismen gehören dabei viskoses/plastisches Fließen, Verdampfung und Rekondensation, Volumen- und Oberflächendiffusion [315], welche von der Temperatur, dem Material, der Partikelgröße, der Atmosphäre sowie dem (Auf)Heizregime abhängig sind [316]. Die Sinter Temperatur entspricht in etwa $T_{\text{sint}} \approx 0,50 \dots 0,95 T_{\text{schmelz}}$ für Pulver, jedoch lassen sich Sintereffekte bei Einzelpartikeln auch schon bei niedrigeren Temperaturen im sogenannten Frühbereich der Sinterung nachweisen. Feinere Partikel lassen sich im Vergleich zu großen Partikeln bereits bei niedrigeren Sintertemperaturen versintern, wobei gilt [317]:

$$T_{\text{sint}} = T_{\text{sint},0} e^{-c \frac{d_{p,0} - d_p}{d_p}} \quad (2.19)$$

Die Ausbildung und das Wachstum des Sinterhalses im Kontaktbereich wird über das Zweiteilchen-Modell unter Verwendung der KELVIN-Gleichung für Kapillarkondensation beschrieben. Idealisiert ergibt sich für den äußeren gekrümmten Halsradius r , die Halsoberfläche S_{Hals} sowie das Halsvolumen V_{Hals} ohne Schwindung näherungsweise

$$r = \frac{l^2}{2R} \quad S_{\text{Hals}} = \frac{\pi^2 l^3}{R} \quad V_{\text{Hals}} = \frac{\pi l^4}{2R} \quad (2.20)$$

Ausgehend von Arbeiten von KUCZYNSKI (zusammengefasst in [318]) kann das Halswachstum nach KRUPP über eine Stoffpaar-spezifische Konstante $S(T_{\text{sint}})$, die Ansinterdauer t_{sint} und den Radius ermittelt werden, wobei die Konstante über einen ARRHENIUS-Ansatz beschrieben wird [319]

$$r^n = S(T_{\text{sint}}) R^m t_{\text{sint}} = S_0 R^m t e^{-\frac{E}{kT_{\text{sint}}}} \quad (2.21)$$

mit der vom Sintermechanismus abhängigen Aktivierungsenergie E und den charakteristischen Konstanten n und m [316].

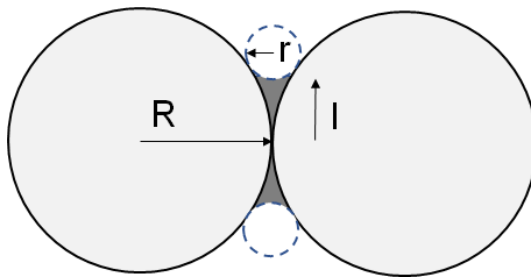


Abbildung 2.13: Zweiteilchen-Modell ohne Schwindung

Mechanismus	n	m
viskoses Fließen	2	1
Volumendiffusion	6	3
Kondensation	3	1
Oberflächendiffusion	7	3
Druckkraftsintern	4	2

Tabelle 2.10: Parameter für die Sinterkinetik

Geht man davon aus, dass die Haftkraft allein aus der Zugfestigkeit σ_{zug} des Sinterhalses resultiert ($F = \pi r^2 \sigma_{\text{zug}}$) [319], dann wird die Haftkraft durch Berücksichtigung des Halswachstums

$$F = \pi \sigma_{\text{zug}} R^{\frac{2m}{n}} (S_0 t_{\text{sint}})^{\frac{2}{n}} e^{-\frac{2E}{nkT_{\text{sint}}}} \quad (2.22)$$

POLKE zeigte mittels Zentrifugenmethode, dass die gemessene Haftkraft zwischen einem Goldpartikel und einer goldenen Oberfläche stark abhängig von Temperatur und Adhäsionszeit ist: Bei 400 °C, d.h. milden Sinterbedingungen, entspricht die gemessene Haftkraft in etwa dem Hundertfachen der Haftkraft bei 20 °C, da es zur plastischen Deformation und Oberflächendiffusion am Kontaktpunkt kommt, wobei bei höheren Temperaturen durch die Erniedrigung der Viskosität und Materialtransport zusätzlich plastische Verformungen hinzukommen, welche die Kontaktfläche noch mehr vergrößern. Zusätzlich führt eine längere Temperaturhaltezeit bei sehr hohen Temperaturen zu signifikant größeren Haftkräften was vermutlich an der Ausbildung eines größeren Sinterhalses liegt [315, 319].

In einer anderen Studie werden Haftkräfte zwischen einem ZrO_2 -Partikel und einer Polyester-Oberfläche bis 70 °C untersucht [320], wobei das Partikel 2 min in Kontakt mit dem Polymer ist. Wird die Glasübergangstemperatur T_{glas} des Polyesters erreicht, beginnt die Haftkraft zunächst moderat, dann stark anzusteigen und sinkt leicht bei höheren Temperaturen. Angenommen wird, dass nahe der Glasübergangstemperatur die höchste Energiedissipation durch viskoelastisches Verhalten erreicht wird, bei höherer Temperatur jedoch die Viskosität des Polymers sinkt. Interessant ist auch, dass oberhalb T_{glas} eine Kontamination des Partikels mit Polyester auftritt (Anhaften von Teilen der Polyesteroberfläche am Partikel), was zu niedrigeren Haftkräften führt.

Da für den SFB 920 bei der Stahlschmelzefiltration auch eine Sinterung der Inklusionspartikel an der Filterwand aufgrund der hohen Temperaturen auftreten kann, werden diese Wechselwirkungen in einem Hochtemperatur-Rasterkraftmikroskop untersucht, wobei vor allem die Haftkräfte beim Ablösen des Partikels von der Oberfläche von Interesse sind.

2.4.5 Haftkräfte auf rauen Oberflächen

Trotz der recht exakten Bestimmung unterschiedlicher Haftkräfte zeigen sich in Experimenten häufig starke Abweichungen der quantitativen Werte, was zum einen chemischen, zum anderen aber auch morphologischen Inhomogenitäten geschuldet ist [321–326]. Diese morphologischen Inhomogenitäten sind Oberflächenrauheiten, die durch den Herstellungsprozess und/oder den Umgebungs- und Prozessbedingungen auftreten. Im Falle der Herstellung keramischer Schaumfilter werden die Rohstoffpartikel mit unterschiedlichen Partikelgrößen versintert, was bereits zu einer hohen Grundrauheit führt. Während des Einsatzes verändert sich die Oberflächenbeschaffenheit aufgrund der sehr hohen Temperaturen sowie chemischer Reaktionen erneut, was eine eindeutige Aussage über rauigkeitsbeeinflusste Haftkräfte stark erschwert. Dies soll jedoch nicht Thema dieser Arbeit sein. Ebenso sei bezüglich elektrostatischer Wechselwirkungen auf rauen Oberflächen beispielsweise auf die Veröffentlichungen von SURESH et al. [327] und BHATTARCHAJEE et al. [328] (Oberflächen-elementmethode) verwiesen.

Rauheit lässt sich anhand bestimmter Kenngrößen charakterisieren, wobei in der nachfolgenden Tabelle nur die für diese Arbeit relevanten Kenngrößen angegeben werden. Eine Übersicht zu weiteren Kenngrößen und deren Bestimmung findet sich in [329, 330].

Tabelle 2.11: Übersicht der in der Arbeit verwendeten Rauheitskenngrößen, diese beziehen sich immer auf die Einzelmessstrecke l_r , wobei x der Streckenabschnitt und z der Höhenwert bezogen auf die Nulllinie sind

Kenngroße	Bedeutung	Berechnung
R_q, rms	quadratische Mittenrauheit	$\sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z^2(x) dx}$
R_a	arithmetische Mittenrauheit	$\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z(x) dx$
R_{ptv}	Rautiefe	$ z_{\max} - z_{\min} $
R_z	gemittelte Rautiefe (Zehnpunktrauheit)	$\frac{1}{5} \sum_{i=1}^5 (z_{\max} - z_{\min})_i$

Für VAN DER WAALS-Wechselwirkungen wurden eine ganze Reihe verschiedener Modelle entwickelt, welche Oberflächenrauheiten unterschiedlich berücksichtigen. Eines der ersten Modelle stammt von RUMPF, welcher morphologische Inhomogenitäten durch eine konzentrische Halbkugel auf einer der beiden Oberflächen darstellt. Die damit vergrößerten Abstände zwischen den beiden interagierenden Oberflächen führen schließlich zu einer Verminderung der abstandsabhängigen VAN DER WAALS-Kraft [321]. HOFFMANN et al. [331] erweiterten dieses Konzept auf Kugelkappen, gaben aber an, dass für beide Berechnungsmodelle ein systematischer Fehler durch das Einbeziehen des gesamten Kugelvolumens auftritt, wodurch die berechnete Kraft überschätzt wird, was beispielsweise auch LAITINEN et al. nachwiesen [324]. XIE stellte ein Modell vor, bei welchem die Rauheit als kleines Partikel zwischen zwei interagierenden Partikeln eingeführt wird (sogenanntes Sandwich-Modell), wobei Rauheitspartikel $> 0,1 \mu m$ der dominierende Faktor sind [332].

Vielen Veröffentlichungen [324, 333–336] mit Fokus auf VAN DER WAALS-Kräften ist gemein, dass die gemessenen Kräfte als Verteilungen dargestellt werden, d.h. die Beschreibung durch nur eine, zumeist koaxial auftretende Rauheit beschreibt die Wechselwirkungen zwischen rauen Oberflächen nur ungenügend. HARTMÜLLER et al. kommen ebenfalls zu diesem Schluss und beschreiben ihre experimentellen Daten mittels WEIBULL-Verteilung [325]. FRITZSCHE et al. [337] erweitern das HOFFMANN-Modell, indem sie statt einer einzelnen Kugelkappe normalverteilte Rauheiten (unter Annahme eines normalverteilten Höhenprofils) einführen und somit eine Modell-Haftkraftverteilung erhalten. RABINOVICH et al. wiederum nutzten Topografiedaten aus Rasterkraftmikroskopiemessungen, um standardisierte Rauheitskenngrößen in die Berechnung der VAN DER WAALS-Kraft einzubeziehen. Die erste RABINOVICH-Gleichung zeigte noch starke Abweichungen von experimentellen Daten, sodass später eine weitere Anpassung erfolgte [323, 338]. JACOBS et al. erweiterten diesen Ansatz auf subnanometer-raue Oberflächen [339]. KATAINEN et al. passten RABINOVICHs Gleichung auf „stumpfe“ Spitzen an, wodurch eine bessere Übereinstimmung mit deren experimentellen Ergebnissen erfolgte [333]. Einige der Modellvorstellungen sind in Tabelle 2.12 zusammengefasst, da diese zu Vergleichszwecken in dieser Arbeit genutzt werden.

Tabelle 2.12: Zusammenstellung von häufig genutzten Modellen zur Beschreibung von VAN DER WAALS- Kräften zwischen rauen Oberflächen aus der Literatur

Modell	Def. Rauheit	angepasste Kraftgleichung, $F =$
RUMPF	Halbkugel	$\frac{A_{H132}}{6} \left(\frac{R}{(r+L)^2} + \frac{1}{L^2} \frac{Rr}{R+r} \right)_{\text{rauePlatte}}$
		$\frac{A_{H132}}{6} \left(\frac{R}{(r+L)^2} + \frac{r}{L^2} \right)_{\text{raueKugel}}$
HOFFMANN	Kugelsegment	$\frac{A_{H132}}{6} \left(\frac{R}{(h+L)^2} + \frac{1}{L^2} \frac{Rr}{R+r} \right)_{\text{rauePlatte}}$
XIE	Sandwich	$\frac{A_{H132}}{12} \left(\frac{\frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2}}{(L + R_{NP})^2} + \frac{2R_{NP} \left(\frac{R_1}{R_1 + R_{NP}} + \frac{R_2}{R_2 + R_{NP}} \right)}{L^2} \right)$
RABINOVICH	Kenngrößen	$\frac{A_{H132} R}{6L^2} \left(\frac{1}{1 + \frac{R}{1,48rms}} + \frac{1}{(1 + \frac{1,48rms}{L})^2} \right)$

Allen genannten Methoden ist ein gewisses Maß an Empirie gemein, da die Rauheitsgröße(n) bzw. deren Einfluss oder auch der intermolekulare Abstand (cut off distance) auf die Messdaten angepasst wird. Einen anderen Ansatz bezüglich der willkürlich gewählt erscheinenden cut off distance verfolgen COOPER et al.: Hier werden zwei künstliche raue Oberflächen in einem Pixelgitter generiert und die Abstände jedes Pixelpaars der beiden Oberflächen beim ersten Kontakt für die Berechnung genutzt. Dabei wird als Interaktionsfläche jedoch nicht das Pixelquadrat sondern eine Zylinderkreisfläche angenommen ($A_{\text{Zylinder},i}$). Da es sich um VAN DER WAALS-Kräfte zwischen zwei Platten handelt, ergibt sich die Kraft zu

$$F_{\text{vdW-Cooper},i} = \frac{A_{H132} A_{\text{Zylinder},i}}{6\pi L_i^3} \quad F_{\text{vdW-Cooper}} = \sum_{i=1}^N F_{\text{vdW-Cooper},i} \quad (2.23)$$

In Anlehnung an HAMAKERS Ansatz werden die so berechneten Kräfte jedes Zylinderpaars für die gesamte Bildgröße addiert [340]. Erweitert wurde das COOPER-Modell durch JAISWAL et al., welche die Abweichungen bei kleinen Verhältnissen von $\frac{R_{\text{zylinder}}}{L}$ durch die Berechnung nicht-koaxialer Wechselwirkungen zwischen zwei Zylindern reduzieren konnten [341]. YOU et al. nutzen für die Berechnung der VAN DER WAALS-Kraft zwischen rauen Oberflächen die angepassten Gleichungen für die JKR- bzw. DMT-Modelle (siehe dazu Kapitel 2.4.6), wobei die normalverteilten Rauheitsparameter in Anlehnung an die Fraktaltheorie skalenunabhängig zur Berechnung der Interaktionsfläche genutzt werden und vergleichen diese mit experimentellen Daten [336, 342]. Eine Übersicht zu Modellen für VAN DER WAALS-Kräfte auf rauen Oberflächen geben beispielsweise PROKOPOVICH et al. [343] oder THORMANN [298].

In den bisher erläuterten Modellen wird die HAMAKER-Konstante trotz nichtidealer Oberflächen als konstant angenommen und ausschließlich die cut off distance verändert. DAGASTINE et al. schlagen ein alternatives Modell vor [344], wobei sie auf Vorarbeiten von [345–348] aufbauen: Die jeweiligen rauen Flächen werden zunächst in einzelne Schichten zerlegt und die Anteile ϕ_i an Feststoff und Zwischenraummedium je Schicht ermittelt, wobei die optischen Daten der Reinstoffe bekannt sind. Über die LORENTZ-LORENZ- bzw. CLAUSIUS-MOSSOTTI-Gleichung [185, 349, 350] können dann die dielektrischen Eigenschaften der „Mischung“ $\epsilon(\omega)$ in jeder Schicht

bestimmt werden

$$\begin{aligned} \frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} &= \frac{4\pi}{3} \rho \alpha & \epsilon(0)_{\text{mix}} &= \sum_i \Phi_i \epsilon_i(0) \\ \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right)_{\text{mix}} &= \sum_i \Phi_i \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right)_i & \epsilon(\omega)_{\text{mix}} &= \frac{1 + 2 \sum_i \Phi_i \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right)_i}{1 - \sum_i \Phi_i \left(\frac{\epsilon(\omega) - 1}{\epsilon(\omega) + 2} \right)_i} \end{aligned} \quad (2.24)$$

Die Verrechnung der einzelnen Schichten erfolgt anschließend durch Reihenentwicklung.

$$\Delta_{c_N 1}(c_1, c_2, \dots, c_{N-1}) = \frac{\Delta_{c_N c_{N-1}} + \Delta_{c_N 1}(c_1, c_2, \dots, c_{N-2}) e^{-t_{N-1} s_{N-1}/L}}{1 + \Delta_{c_N c_{N-1}} \Delta_{c_N 1}(c_1, c_2, \dots, c_{N-2}) e^{-t_{N-1} s_{N-1}/L}} \quad (2.25)$$

Hier sind t_i die jeweiligen Schichtdicken und s_i die Dämpfungsterme bei Retardation. Neben dem COOPER- soll das DAGASTINE-Modell zwischen zwei rauen Oberflächen evaluiert werden, um VAN DER WAALS-Kräfte adäquat beschreiben zu können. Die Ansätze für andere Haftkräfte auf rauen Oberflächen sind verglichen mit den Modellen für VAN DER WAALS-Kräfte in ihrer Zahl deutlich geringer. Eine Modellentwicklung von hydrophoben Wechselwirkungen auf rauen Oberflächen erfolgte zunächst durch HOEK et al. unter Verwendung der Approximation nach DERJAGUIN sowie der Oberflächenintegrationsmethode, wobei aber auch LONDON-VAN DER WAALS- und Doppelschichtkräfte mitberücksichtigt wurden. Die rauen Membranoberflächen wurden simuliert und ähnlich einer Verteilung für unterschiedliche Distanzen berechnet. HOEK et al. nutzten den Ansatz von VAN OSS [153] zur Beschreibung der polaren Wechselwirkungen (mit einer Abklinglänge $\lambda = 0,6 \text{ nm}$),

$$\begin{aligned} E_{\text{Platte-Platte}}^{\text{AB}} &= \Delta G_{L_0}^{\text{AB}} e^{(\frac{L_0 - L}{\lambda})} \\ \Delta G_{L_0}^{\text{AB}} &= 2 \left[\sqrt{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^+} \left(\sqrt{\gamma_{\text{Substrat}}^-} + \sqrt{\gamma_{\text{Partikel}}^-} - \sqrt{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^-} \right) \right. \\ &\quad + \sqrt{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^-} \left(\sqrt{\gamma_{\text{Substrat}}^+} + \sqrt{\gamma_{\text{Partikel}}^+} - \sqrt{\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^+} \right) \\ &\quad \left. - \sqrt{\gamma_{\text{Substrat}}^+ \gamma_{\text{Partikel}}^-} - \sqrt{\gamma_{\text{Substrat}}^- \gamma_{\text{Partikel}}^+} \right] \end{aligned} \quad (2.26)$$

Die Oberflächenintegrationsmethode führt verglichen mit der Approximation nach DERJAGUIN bei glatten Oberflächen zu kleineren Energieprofilen, jedoch stimmen die Abstandsabhängigkeiten überein. Polare Wechselwirkungen klingen je nach Rauheit schneller ab als VAN DER WAALS-Wechselwirkungen [193]. Der Ansatz von FRITZSCHE ähnelt, was die Grundannahme angeht, HOEKs Modell, denn auch hier werden hydrophobe Wechselwirkungen mit dem Ansatz von VAN OSS berechnet. Wie auch beim FRITZSCHE-Modell für VAN DER WAALS-Kräfte auf rauen Oberflächen wird hier der Ansatz von HOFFMANN zur Beschreibung der Rauheit genutzt, jedoch treten die kugelhappenförmigen Rauheiten normalverteilt auf und es ergibt

sich schließlich eine Kraftverteilung.

$$F_{\text{Kugel-Platte}}^{\text{AB}} = 2\pi\Delta G_{\text{L}_0}^{\text{AB}} e^{\frac{L_0-L}{\lambda}} \left((\lambda - \sqrt{r^2 - s^2}) e^{-\frac{r - \sqrt{r^2 - s^2}}{\lambda}} - (\lambda - r) - (\lambda - \sqrt{R^2 - s^2}) e^{-\frac{R+h - \sqrt{R^2 - s^2}}{\lambda}} \right) \quad (2.27)$$

$$f(x) = \frac{1}{2} \left(1 + \operatorname{erf} \left(\frac{r}{r_{\text{ms}}\sqrt{2}} \right) \right)$$

mit den Variablen des HOFFMANN-Modells sowie der halben Kreissehne s und der GAUSSSchen Fehlerfunktion erf . Die aus der Wechselwirkung Kugel-Platte und Kugel-Rauheit zusammengesetzte Gesamtkraft besitzt ein Minimum bei einer bestimmten Rauheitsgröße. Je größer die Rauheit ist, desto stärker nähert sich der Wert einer idealen Oberfläche, da schließlich die Wechselwirkung Kugel-Rauheit überwiegt. Das Modell wurde mit einem experimentellen Datensatz validiert [337]. Bezüglich der Kapillarkräfte -hier stehen Flüssigkapillaren im Fokus- stellten VAN ZWOL et al. [351] Messdaten für unterschiedlich raue Oberflächen bei mittlerer Luftfeuchte zur Verfügung und beobachteten, dass die Kapillarkraft, hervorgerufen durch Kapillarkondensation, mit steigendem rms-Wert sinkt. Sie unterscheiden in zwei Bereiche, einem sehr glatten, bei welchem viele Kapillaren zur Haftung beitragen, und einem rauen, wo vor allem einzelne Kapillaren die Haftung bedingen. COLAK zeigte dies auch für angeraute flache Cantileverspitzen, jedoch führte ein Anstieg der Luftfeuchte zu einer deutlich stärkeren Beeinflussung bei rauen Oberflächen [352]. Auch BUTT gibt an, dass die Kapillarkraft mit steigender Rauheit, vor allem bei kleinen Dampfdrücken, sinkt, wobei je nach Dampfdruck entweder eine einzelne kleine Kapillare, mehrere verteilte kleine oder, bei hohem Dampfdruck, eine koaleszierte Kapillare diese Haftkräfte auslösen [178]. RABINOVICH et al. führte zunächst ein Modell ein, welches eine konzentrische, kappenförmige Rauheit auf der Substratoberfläche beinhaltet, wobei je nach Luftfeuchte die Kapillare die gesamte Rauheit oder nur einen Teil umschließt [353]. YOU et al. nutzen das Modell von BUTT und kombinieren es mit einer Wahrscheinlichkeitsfunktion, welche das Auftreten von Kapillaren in Abhängigkeit von der Luftfeuchte, Rauheit und gekoppelten Effekten beschreibt [342]. Es werden normalverteilte Rauheiten angenommen. Bei nanobubbles gibt es kaum Untersuchungen zum Einfluss der Rauheit auf die Haftkräfte, sodass hier auf veröffentlichte und nicht veröffentlichte eigene Datensätze in Kapitel 4 verwiesen und schließlich ein Zusammenhang abgeleitet wird.

2.4.6 Kontaktmechanik

Bislang wurden die Oberflächen als infinit hart angenommen, jedoch deformieren sich die wechselwirkenden Körper materialspezifisch durch externe oder Oberflächenkräfte (z.B. VAN DER WAALS-Kräfte). Im Gegensatz zu Flüssigkeiten kann die Oberflächenenergie von Festkörpern nicht mit der Oberflächenspannung gleichgesetzt werden (siehe Kapitel 2.3), da es neben plastischer auch elastische Verformung gibt. Dies führt schließlich dazu, dass der härtere Körper den weichen penetriert und sich eine größere Kontaktfläche ergibt. Mit der Thematik der Kontaktmechanik linear elastischer Festkörper zwischen Kugeln bzw. Kugel-Platte beschäftigte

sich HERTZ bereits 1882. Unter Annahme dass keine Reibung oder Scherkräfte auftreten, keine attraktiven Oberflächenkräfte wirken und der Kontaktradius deutlich kleiner als die Partikelradii sind, ergibt sich für den Kontaktradius a und die Penetrationstiefe δ :

$$a^3 = \frac{3F_L R^*}{4E^*} \quad \delta = \frac{a^2}{R^*} = \sqrt[3]{\frac{9F_L^2}{16E^{*2}R^*}} \quad (2.28)$$

mit

$$R^* = \frac{1}{\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}} \quad E^* = \frac{1}{\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}} \quad (2.29)$$

wobei F_L der Anpresskraft (load force) und ν_i die POISSON-Zahlen der jeweiligen Materialien sind [354]. Eine Erweiterung des HERTZschen Kontaktmodells veröffentlichten JOHNSON, KENDALL und ROBERTS. Das sogenannte JKR-Modell berücksichtigt Adhäsionskräfte ausschließlich im Kontaktbereich [355]. Verglichen mit dem HERTZ-Modell führt dies zu größeren Penetrationstiefen und Kontaktflächen, wobei konträr zum HERTZ-Modell eine Einschnürung an der Kontaktgrenze auftritt.

$$a^3 = \frac{3R^*}{4E^*} \left(F_L + 3\pi E_{\text{adh}}^A R^* + \sqrt{6\pi E_{\text{adh}}^A R^* F_L + (3\pi E_{\text{adh}}^A R^*)^2} \right) \quad (2.30)$$

$$\delta = \frac{a^2}{R^*} - \sqrt{\frac{2\pi a E_{\text{adh}}^A}{E^*}}$$

Beim Pull Off ($F_L = F_{\text{adh}}$) ergibt sich damit

$$F_{\text{adh}} = -\frac{3}{2}\pi E_{\text{adh}}^A R^* \quad a_{\min} = \sqrt[3]{\frac{9\pi E_{\text{adh}}^A R^{*2}}{8E^*}} \quad \delta_{\min} = -\sqrt[3]{\frac{\pi^2 (E_{\text{adh}}^A)^2 R^*}{\frac{64}{3}E^{*2}}} \quad (2.31)$$

wobei die Adhäsionskraft unabhängig vom reduzierten YOUNG-Modul E^* ist (im Gegensatz zum Kontaktradius), da angenommen wird dass die gespeicherte elastische Energie während des Entferns der Körper vollständig zurückgewonnen wird. Nur wenige Jahre später stellten DERJAGUIN, MULLER und TOPOROV das DMT-Modell als Alternative vor [356]; hier wird angenommen dass im Kontaktbereich die HERTZsche Theorie gültig und eine attraktive Kraft ringförmig um die Kontaktzone wirksam ist. Diese kohäsive Zone wird nicht deformiert, sodass das Oberflächenprofil dem HERTZschen Profil entspricht (nur tangentialer Kontakt).

$$F_{\text{adh}} = -2\pi E_{\text{adh}}^A R^* \quad a^3 = \frac{3R^*}{4E^*} (F_L + 2\pi E_{\text{adh}}^A R^*) \quad \delta = \frac{a^2}{R^*} \quad (2.32)$$

Die unterschiedlichen Gleichungen für Adhäsionskraft, Kontaktradius und Penetrationstiefe bzw. Oberflächenprofil führten in der Vergangenheit zu starken Diskussion [357-359]. Qualitativ lässt sich zunächst festhalten, dass das JKR-Modell valide für große, weiche Kugeln mit hoher Oberflächenenergie ist und das DMT-Modell für kleine, harte Kugeln mit niedriger Oberflächenenergie gilt. Mittels TABOR-Parameter lässt sich die Entscheidung, welches Modell genutzt werden sollte auch quantitativ beschreiben [360].

$$\mu_T = \sqrt[3]{\frac{3\pi E_{\text{adh}}^A R^{*2}}{2E^*}} \quad (2.33)$$

$$\mu_T \ll 1 \text{ DMT – Modell valide} \quad \mu_T \gg 1 \text{ JKR – Modell valide}$$

Für weiterführende Informationen sei auf die Fachbücher von JOHNSON [361], MAUGIS [362, 363] und das Review von BARTHEL [364] verwiesen. Die vorgestellten Modelle wurden auch für raue Oberflächen angepasst [365], was jedoch außerhalb des Fokus dieser Arbeit liegt.

2.5 Genutztes Modellsystem, Abgrenzung der Arbeit

Wassermodelle werden zur Untersuchung von Metallschmelzen häufig angewandt [70, 366–369], da die Eigenschaften der Metallschmelze (z.B. optische Eigenschaften) bzw. Prozessbedingungen (z.B. sehr hohe Prozesstemperaturen) eine entsprechende Untersuchung der Mikroprozesse unter Realbedingungen mit der heutigen Messtechnik nur begrenzt oder gar nicht zulassen. Außerdem sind Wassermodelle vergleichsweise deutlich kostengünstiger bei geringerem Aufwand. Für die Fragestellungen des SFB 920 wurde am Lehrstuhl ein Wassermodell entwickelt, welches die Benetzungseigenschaften (siehe dazu auch Kapitel 2.3) der Schmelze mit der Filteroberfläche bzw. den Inklusionen abbildet [370, 371]. Wie in Tabelle 2.3 ersichtlich, unterscheidet sich die Modellschmelze Wasser wesentlich bezüglich der Dichte, Oberflächenspannung und mitunter auch der Viskosität, weswegen es bei Filtrations- oder auch Agglomerationsversuchen zu unerwünschten Sedimentationseffekten kommen kann. Für die Haftkraftuntersuchungen mittels Rasterkraftmikroskop spielen Dichte- und Viskositätsunterschiede aufgrund der geringen Geschwindigkeiten eine untergeordnete Rolle, hier können stattdessen andere Eigenschaften, z.B. der polare Charakter der Wassermoleküle oder der Restgehalt an Ionen im demineralisierten Wasser die Ergebnisse beeinflussen, siehe dazu Kapitel 2.4 und 3.1.

Im vorangegangenen Förderzeitraum wurde im Modellsystem vor allem der Einfluss der Benetzbarkeit untersucht, entweder indem die Oberflächenenergien der Feststoffe durch Silanisierung verändert wurden oder der Modellflüssigkeit Ethanol hinzugegeben und so die Oberflächenspannung reduziert wurde. Zusammengefasst kann gesagt werden, dass mit verschlechterter Benetzbarkeit der Feststoffoberflächen die gemittelte Haftkraft zunimmt [371], was zu messbar größeren Partikelagglomeraten [370] und einer verbesserten Abscheideeffizienz führt. Dies bestätigt die Ergebnisse von FREITAS et al., welcher hydrophil-hydrophile, hydrophil-hydrophobe und hydrophob-hydrophobe Glasoberflächen mittels AFM untersuchte [372]. Interessant ist auch, dass Haftkräfte, Agglomeratgrößen sowie Abscheideeffizienzen der SFB-relevanten Materialien breit verteilt sind. Die Ursache liegt zum einen in einer hohen Oberflächenrauheit der Sinterkörper begründet, zum anderen wirken verschiedene Haft- und Transportmechanismen. Die Haftmechanismen wurden von FRITZSCHE et al. in vier Klassen unterteilt: A) reine VAN DER WAALS- und kurzreichweitig hydrophobe Kräfte aufgrund des Ausbleibens eines Snap Ins und eines singulären Pull Offs, B) kapillare Kräfte aufgrund eines Snap Ins und singulären Pull Offs durch eine vorhandene Blase, C) kapillare Kräfte mit einer vorhandenen Blase, wobei der Flüssigkeitsfilm zunächst nicht reißt und repulsive Kräfte auftreten und D) kapillare Kräfte mit Snap In und multiplen Ablöseereignissen durch Verschiebung des Dreiphasenkontakts. Bezogen auf den Medianwert nehmen die Haftkräfte von A)

nach D) zu [373]; werden die Verteilungen aufgetragen, lassen sich Übergangsbereiche feststellen, die man beispielsweise auf unzureichend zugängliche Blasen oder durch Perturbation entstehende Blasen zurückführen kann. Werden die Oberflächen besser benetzt, nimmt außerdem der Anteil an Snap Ins, d.h. bereits vorhandener Blasen, ab und der berechnete Durchmesser der nanobubbles wird kleiner [374]. Diese Ergebnisse sind denen von SOGA et al. [230] sehr ähnlich. Die experimentellen Haftkraftdaten wurden für hydrophile und hydrophobe Al_2O_3 ohne Prüfung mittels statistischer Tests an logarithmische Normalverteilungen gefittet [370], jedoch zeigen andere Untersuchungen, dass die Zusammenhänge komplexer sind [256]. HEUZEROTH et al. untersuchten außerdem den Einfluss der Durchflussgeschwindigkeit auf die Abscheideeffizienz und die HILLER-Zahl (Verhältnis aus Adhäsions- zu kinetischer Energie), wobei beide mit steigender Geschwindigkeit stark abnehmen und sich auch die zuvor signifikant verschiedenen Abscheide-Ergebnisse für hydrophile bzw. hydrophobe Oberflächen bei höheren Geschwindigkeiten nicht mehr so stark voneinander unterscheiden [375]. Auf dieser experimentellen Datengrundlage wurden schließlich Modelle für VAN DER WAALS, polare und kapillare sowie viskose Kräfte entwickelt, wobei die AFM-Experimente mit kugelförmigen rauen Aluminiumoxidpartikeln ohne Rauheitsangabe durchgeführt wurden. Die kommerziell erhältlichen Al_2O_3 -Substrate für die AFM-Messungen lagen bei einem quadratischen Mittenrauheitswert von $0,4 \mu\text{m}$.

REM-Aufnahmen von Einschlüssen, wie in Kapitel 2.1.2 aufgeführt, zeigen, dass diese variable Größen, Formen und Rauheiten neben unterschiedlicher Chemie haben können. Die Einschränkung der AFM-Messungen auf kugelförmige Partikel liegt darin begründet, dass unterschiedliche colloidal probes mit irregulärer Form nicht mehr vergleichbar sind. Die verwendeten Partikel weisen trotz sphärischer Form Rauheiten auf, deren Einfluss im Kapitel 4 intensiv erläutert wird. In dieser Arbeit werden Substrate der verschiedenen Filtermaterialien untersucht, deren Rauheit je nach Ausgangsmaterial aber mitunter auch Position signifikant variiert, obwohl es daneben noch viele andere Parameter gibt, welche die Abscheideeffizienz beeinflussen (z.B. Filterttyp/ppi-Zahl und damit Durchströmung des Filters, freie Oberfläche des Filters, Anordnung des/der Filter innerhalb des Prozessraumes, Reaktionen mit der Filterwand).

Ziel der vorliegenden Arbeit ist eine bessere Abschätzung des Einflusses der Rauheit auf die Haftmechanismen, wobei Experiment und Theorie miteinander verglichen werden und real eingesetzte Filtermaterialien genutzt werden. Damit einhergehend sind Untersuchungen zur Beschreibung der Benetzbarkeit sowie eine kritische Betrachtung der Bestimmung von Oberflächenenergien und der Berechnung polarer Wechselwirkungen. Auch wenn der Sprung zu Realbedingungen bei der Haftkraftmessung noch nicht möglich ist, sollen zumindest Haftkräfte unter erhöhten Temperaturen bis 800°C zwischen Partikel und Substrat ohne Schmelze mit untersucht werden. Da im Laufe des Projektzeitraumes auch andere Filtergeometrien entwickelt wurden, wird das Potenzial von Schütttschichtfiltern und Fasern in gekapselten Schütttschichtfiltern analysiert.

3 Material und Methoden

In diesem Kapitel werden die untersuchten Materialien sowie eingesetzten Messmethoden vorgestellt und die theoretischen HAMAKER-Konstanten der relevanten Systeme berechnet. Neben Partikel-, Substrat- und Modellschmelze-Eigenschaften werden ebenso die beiden verwendeten Rasterkraftmikroskope und das Kontaktwinkelmessgerät sowie die jeweils angewandten Methoden erläutert.

3.1 Material

3.1.1 Substrate

Da die realen Filter für die Untersuchungen aufgrund ihrer geometrischen und elektrischen Eigenschaften nicht infrage kamen, wurden SFB 920-relevante Substrate bestehend aus dem Filtermaterial oder ähnlichen Materialien für die Untersuchungen eingesetzt. Diese sind plan, weisen aber bei den Raumtemperaturrasterkraftmikroskop (RTAFM)- und Kontaktwinkelmessungen (KW) die gleichen mikroskopischen Rauheiten wie die Filter auf. Für die RTAFM- und KW-Messungen sind in Tabelle [3.1](#) die vom Institut für Keramik, Glas und Baustoffe der TU Bergakademie Freiberg untersuchten Filtermaterialsubstrate gelistet. Kohlenstoffgebundene Materialien ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$, AC95-5) werden für die Stahlschmelzefiltration eingesetzt, alle übrigen zur Reinigung von Aluminiumschmelzen. Allen Proben ist gemein, dass aus den Feststoffen, Additiven und Wasser ein Schlicker hergestellt wurde. Je nach Probe wurde dieser Schlicker entweder in eine Form gegossen und getrocknet oder getrocknet, gemörst und als Tablette verpresst. Im Anschluss erfolgte der Brand bzw. die Verkokung über ein vorgegebenes Heizregime. Bei NO 625 und MR70 handelt es sich um sogenannte reaktive Aluminiumoxide mit $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalten von mehr als 95 %. T60-64 ist eine Tabulartonerde mit einem $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt $> 95\%$. CT3000/CT9/T60-64, eine Mischung aus Tabulartonerde und kalziniertem Aluminiumoxid, entspricht dem SFB-Standardfilter für Aluminiumschmelzefiltration. Im Laufe des Projektzeitraumes wurden die Standardfilter mit anderen Keramiken beschichtet, wobei in dieser Arbeit Al_2O_3 -Substrate mit Spinell-, Mullit- und TiO_2 -Beschichtung untersucht werden. Die kohlenstoffgebundenen Filter beziehen den Aluminiumoxidanteil entweder aus MR70 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_m$), aus CL370 ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_r$) oder aus einer Mischung dieser beiden Oxide. Der Kohlenstoff wird über Teerpech, Ruß und Graphit eingebracht. Eine Übersicht zur Herstellung der Filtermaterialproben findet sich im Anhang. Zu Vergleichszwecken wurden auch Si-Wafer (Siltronic AG) und Teflon-Platten (alt-intech®/Alt-Technischer Handel GmbH) untersucht. Da die Versuche unter stark erhöhten Temperaturen im HTAFM nur über relativ dünne, leitfähige Proben durchführbar waren, wurde als Grundsubstrat auf Si-Wafer zurückgegriffen. Je nach Anwendungsfall wurde auf einige der Wafer über Atomlagenabscheidung

(ALD) eine mehrere Nanometer dicke Al_2O_3 -Schicht aufgebracht, was am Institut für Experimentelle Physik der TU Bergakademie Freiberg realisiert wurde. In 550 Zyklen bei 200°C werden abwechselnd Trimethyl-Aluminium und destilliertes Wasser in die Kammer eingeleitet, wobei zwischen den einzelnen Reaktionen jeweils mit Stickstoff gespült wird. Messungen der Schichtdicke mittels Rasterkraftmikroskop ergeben eine Schichtdicke von circa 50 nm .

Tabelle 3.1: untersuchte Substrate für RTAFM- und KW-Messungen mit drei- bzw. zweifach bestimmter Rohdichte und offener Porosität

Bezeichnung	x_{90} in μm	T_{Brenn} in $^\circ\text{C}$	ρ_{roh} in g/cm^3	Φ in %
MR70	1,7	1600	3,30	16,38
MR70/nano Al_2O_3	1,7 / 0,08	1600	3,53	10,16
T60-64	22,3	1600	2,51	35,54
CT3000/CT9/T60-64	3,5 / 8,8 / 22,3	1600	3,33	15,54
NO 625	2,6	1600	3,71	3,11
Al_2O_3	3,5 / 8,8 / 22,3	1600	3,14	21,60
Spinell	0,02 / 0,0045	1600	3,17	19,20
Mullit	4,0 / 0,08	1600	3,06	21,10
TiO_2	0,55 (x_{50})	1300	3,06	18,90
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_m$	1,7	800	3,19	11,73
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_r$	6,8	800	3,11	17,37
AC95-5	6,8	1400	4,29	8,51
Si-Wafer	-	1500	2,32	-
PTFE	-	-	2,18	-
ALD-Si-Wafer	-	200	2,32	-

Tabelle 3.2: gemittelte Rauheiten der Proben (Tastschnittverfahren, je 20 Einzelmessungen)

Bezeichnung	R_{ptv} in μm	R_a in μm	rms in μm
MR70	$1,87 \pm 0,20$	$0,27 \pm 0,03$	$0,34 \pm 0,04$
MR70/nano Al_2O_3	$1,79 \pm 0,16$	$0,27 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,03$
T60-64	$9,98 \pm 0,61$	$1,67 \pm 0,10$	$2,12 \pm 0,14$
CT3000/CT9/T60-64	$5,20 \pm 0,39$	$0,92 \pm 0,07$	$1,16 \pm 0,09$
NO 625	$2,28 \pm 0,22$	$0,35 \pm 0,07$	$0,46 \pm 0,11$
Al_2O_3	$10,21 \pm 1,00$	$1,91 \pm 0,01$	$2,46 \pm 0,02$
Spinell	$5,71 \pm 0,73$	$0,93 \pm 0,14$	$1,32 \pm 0,26$
Mullit	$26,19 \pm 1,96$	$4,69 \pm 0,39$	$6,34 \pm 0,52$
TiO_2	$4,99 \pm 0,81$	$0,58 \pm 0,07$	$0,97 \pm 0,17$
AC95-5	$8,24 \pm 0,81$	$1,30 \pm 0,15$	$1,80 \pm 0,21$
Si-Wafer	$0,08 \pm 0,20$	$0,02 \pm 0,00$	$0,02 \pm 0,00$
PTFE	$1,08 \pm 0,15$	$0,17 \pm 0,02$	$0,22 \pm 0,03$
ALD-Si-Wafer	$0,05 \pm 0,00$	$0,02 \pm 0,00$	$0,01 \pm 0,00$

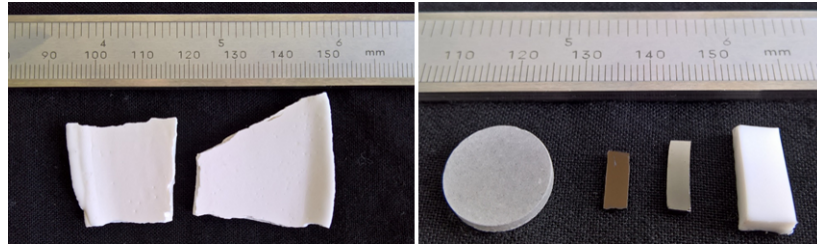
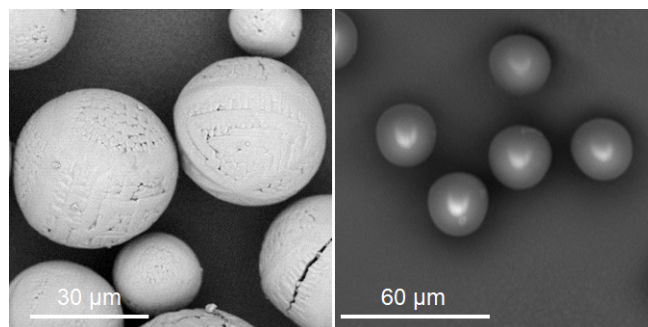


Abbildung 3.1: Probenbeispiele

Um die in den Kapiteln [2.3](#) und [2.5](#) beschriebenen Benetzungseigenschaften im Modellsystem zu imitieren, wurde ein Teil der Proben mit Dynasylan F 8261 der Firma Evonik nach der in Kapitel [3.2](#) beschriebenen Vorgehensweise beschichtet. Dynasylan F 8261 ist ein fluoralkylfunktionelles Silan das vorrangig zur Oberflächenmodifizierung von hydroxyfunktionellen Stoffen eingesetzt wird. Auf sehr glatten Oberflächen, z. B. einem beschichteten Si-Wafer, kann ein Kontaktwinkel von $\theta = 105^\circ$ gemessen werden, welcher als Referenz für den Hydrophobiererfolg genutzt wird. Gemessene Kontaktwinkel auf einer PTFE-Oberfläche führen zum nahezu gleichen Ergebnis, was die Ähnlichkeit von PTFE mit dem Silan herausstellt. Gemittelte statische Wasser-Kontaktwinkel der untersuchten Filtermaterialien und Beschichtungen unter Nutzung der Sessile Drop-Methode sind im Kapitel [4.2.1](#) gelistet.

3.1.2 Partikel

Für die Haftkraftmessungen wurden als Modellinkclusionen vor allem Schmelzfluss-Aluminiumoxidpartikel von Impratex genutzt, weil Aluminiumoxide zum überwiegenden Teil die Metallschmelzen verunreinigen. Die Partikel sind sphärisch, weisen jedoch viele Rauheiten auf, da sich zwischen den Primärpartikeln Hohlräume befinden. Bei HTAFM-Versuchen wurden neben Al_2O_3 - auch sehr glatte Polystyrolpartikel von microparticles GmbH genutzt, wodurch auch Sintereffekte nachgestellt werden konnten. In Abbildung [3.2](#) sind die beiden Systeme beispielhaft über REM-Aufnahmen dargestellt (die hellen Bereiche der Polystyrolpartikel sind auf Aufladung des nicht leitenden Stoffes zurückzuführen).

Abbildung 3.2: genutzte Modellinkclusionen; links: Al_2O_3 , rechts: Polystyrol

Während die Partikelgröße der eingesetzten Aluminiumoxidpartikel zwischen etwa $25 - 40 \mu\text{m}$ variiert, beläuft sich der Partikeldurchmesser der Polystyrolpartikel auf

26,15 μm . Um die gleichen Benetzungseigenschaften wie unter Realbedingungen zu gewährleisten, wurde ein Teil der Aluminiumoxidpartikel mit Dynasylan F 8261 silanisiert.

3.1.3 Modellschmelze Wasser, Flüssigkeiten für die Kontaktwinkelmessung

Zur Bestimmung der Oberflächenenergien wurden eine Reihe unterschiedlicher Flüssigkeiten genutzt, welche auch in der Fachliteratur häufig verwendet werden. Die Alkane und das Quecksilber wurden von Carl Roth bezogen, Diiodmethan und α -Bromnaphthalin von Sigma-Aldrich und Ethylenglykol von Fluka. Die Daten in Tabelle 3.3 wurden den jeweiligen Datenblättern entnommen, Werte für Oberflächenspannung entstammen Veröffentlichungen von WU [376], PERRY et al. [377] und JASPER et al. [378].

Tabelle 3.3: Daten der genutzten Flüssigkeiten zur Bestimmung von Oberflächenenergien

Flüssigkeit	Reinheit in %	ρ in $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$	η in mPas	γ_{lv} in $\frac{\text{mN}}{\text{m}}$
n-Octan	≥ 99	0,703	0,55	21,62
n-Decan	≥ 99	0,732	0,92	23,83
n-Undecan	≥ 95	0,744	1,19	24,66
n-Dodecan	≥ 95	0,753	1,49	25,35
Diiodmethan	≥ 99	3,325	2,80	50,80
Ethylenglykol	≥ 99	1,11	17,00	48,00
Quecksilber	$\geq 99,9995$	13,546	1,55	486,40

Für Kontaktwinkelmessungen sowie AFM-Versuche wird das über eine Ionentauscherpatrone (Seradest SD 2000) gefilterte Wasser des MVTAT-Instituts der TU Bergakademie Freiberg verwendet. Dabei erfolgt der Austausch der im Wasser enthaltenen Kationen und Anionen durch H^+ - und OH^- -Ionen. Nachteil dieser Reinigungsvariante ist, dass die Kapazität limitiert ist und Organik nicht entfernt werden kann. Es wurden daher über circa drei Monate Wasserproben an den beiden Entnahmestellen der Labore („OAS“ und „PL“) entnommen und mittels ICP-OES auf vorhandene Kationen (Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+}) untersucht. Die Grundbelastung des Leitungswassers ist im Anhang, Kapitel 7.2, tabellarisch zusammengefasst. Zusammengefasst liegen die Medianwerte der Kationen bei $\text{Na}^+ = \text{K}^+ = \text{Mg}^{2+} = 0 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $\text{Ca}^{2+} = 1,13 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$, $\text{Al}^{3+} = 2,84 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$ und $\text{Fe}^{3+} = 3,27 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$. Die Änderung der HAMAKER-Konstanten ist damit nicht signifikant.

3.2 Methoden

3.2.1 Kontaktwinkelmessgerät G10

Zur Bestimmung statischer Kontaktwinkel wird das Kontaktwinkelmessgerät G10 der Firma Krüss GmbH verwendet (Abbildung 3.3). Das Messgerät setzt sich zu-

sammen aus Probenstisch, regelbarer Lichtquelle, CCD-Kamera mit Objektiv und der Auswertesoftware G40. Die Auswertung erfolgt direkt am Gerät durch Anlegen von Tangenten über Kreisapproximation. Diese Methode setzt voraus, dass Gravitationseffekte nicht berücksichtigt werden, d.h. die Tropfenvolumina dürfen nicht zu groß sein. Der Vollständigkeit halber sei gesagt, dass es neben der Kreisapproximation die Ellipsenapproximation, Spline-Approximation, Lösen der LAPLACE-Gleichung oder auch die Höhe/Breite-Methode gibt, wobei nur letztere ebenfalls vom Programm unterstützt wird. FRITZSCHE beschäftigte sich in seiner Dissertation mit der Evaluation der beiden Möglichkeiten am G10 [20].

Für die Kontaktwinkelmessungen wurden zwischen 10-30 Tropfen je Messflüssigkeit mit jeweils $3 \mu\text{L}$ über eine Mikropipette manuell sehr nahe der Probenoberfläche auf diese aufgebracht. Dieses Volumen wurde gewählt, da Gravitationseffekte noch marginal sind und Pinning durch Verdunstung erst nach einiger Zeit messbar wird. Die Proben wurden dabei vor und zwischen den einzelnen Messungen mit Isopropanol gereinigt und bei 120°C ausgeheizt, um Alkoholreste zu entfernen. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur direkt nach Tropfenaufgabe und Einstellung der Basislinie und es wurde der Mittelwert aus den beiden Tangenten des Dreiphasenkontakts notiert.

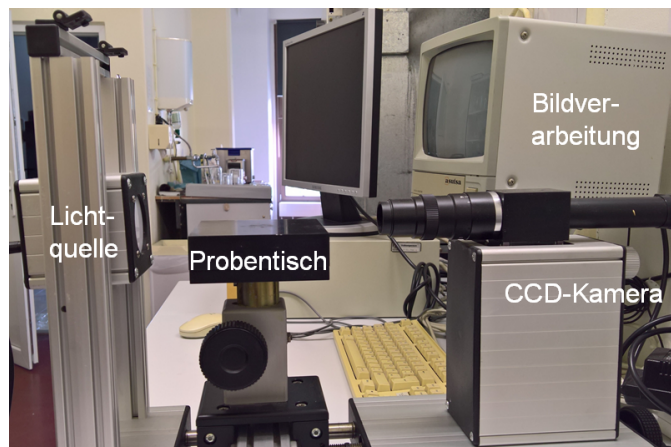


Abbildung 3.3: genutztes Kontaktwinkelmessgerät der Firma Krüss GmbH

3.2.2 Rasterkraftmikroskope XE-100 und UHV750

Die topografischen Scans und Haftkraftmessungen wurden mit den beiden Rasterkraftmikroskopen XE-100 von Park Systems und UHV750 von RHK durchgeführt. Das XE-100 wurde für Untersuchungen bei Raumtemperatur und im Modellsystem in flüssiger Umgebung genutzt. Es verfügt über ein Auflichtmikroskop und getrennten Piezoaktuatoren für die XY- und Z-Richtung (Verfahrweg: $100 \times 100 \mu\text{m}^2$ in XY-, $10 \mu\text{m}$ in Z-Richtung). Die mittels PELTIER-Element temperaturregelbare Flüssigzelle kann Proben bis zu einem Durchmesser von 20 mm aufnehmen.

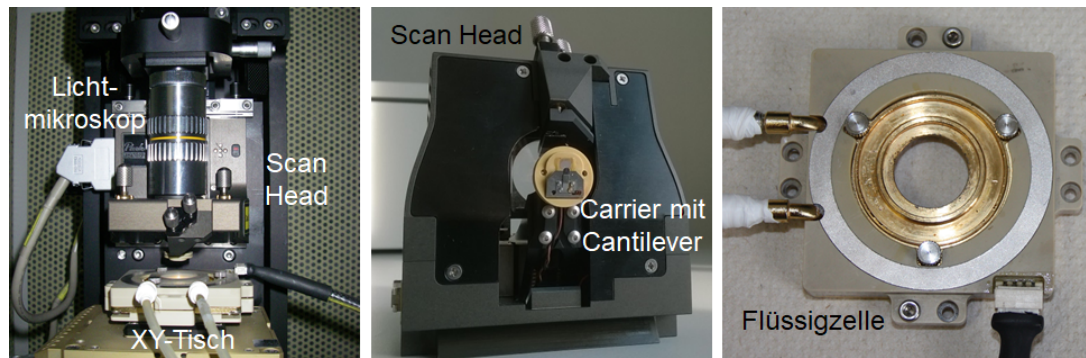


Abbildung 3.4: Rasterkraftmikroskop XE-100 mit ausgebautem Scan Head und der verwendeten universellen Flüssigzelle

Die Proben wurden zunächst mit Isopropanol im Ultraschallbad gereinigt. Für Topografiescans wurden diese im Trockenschrank getrocknet, anschließend auf Raumtemperatur gekühlt und in der Messzelle platziert. Bei allen Messungen in Flüssigkeit erfolgte bei den mit Isopropanol gereinigten Proben sowie den benetzten Teilen der Flüssigzelle und dem Carrier mit Cantilever die ausgiebige Spülung mit der Messflüssigkeit. Die Messungen mit dem XE-100 wurden erst nach circa 15 Minuten „Aufwärmphase“ begonnen, da sich beispielsweise der Cantilever durch den Laser leicht aufheizen kann (was letztlich die Position des Lasers auf dem Detektor verschiebt), sich die etwas höhere Temperatur in der Dämpfungsbox an die Umgebungstemperatur anpassen muss oder aber auch nach Zugabe der Messflüssigkeit Konvektionen auf ein Minimum reduziert werden sollen. Auch wenn die Messungen vorrangig ohne Temperaturgradient oder Ethanol-Wasser-Austausch, sondern rein durch Immersion mit raumtemperiertem DI-Wasser durchgeführt wurden, wurden dennoch immer Glasspritzen mit Vollmetallkanülen verwendet, um Kontaminationen durch Plastiktröpfchen auszuschließen [266]. Ebenso wurden die Flüssigkeiten in Glasflaschen gelagert.

Topografiescans der Partikel und Proben wurden größtenteils unter trockenen Bedingungen im Kontaktmodus durchgeführt, hier wurden weiche ContAl-G-Cantilever aus Silizium mit Tipradius $< 10 \text{ nm}$ genutzt, die Anpresskraft lag zwischen $5 - 15 \text{ nN}$. Scans von nanobubbles erfolgten im intermittierenden Modus ebenfalls mit ContAl-G-Cantilevern. Unter Ausnutzung hoher Amplitudenverhältnisse ($\frac{A_{SP}}{A} > 0,85$) ist es nur mit weichen Cantilevern möglich, die Perturbation der Blasen gering zu halten bzw. eine Detektion überhaupt erst zu ermöglichen. Gekoppelt mit Phasenkontrastaufnahmen und der veröffentlichten Methodik zur Reduzierung von Topografieeffekten, ist eine Identifizierung weicher Erhebungen wie z. B. Nanoblasen möglich [291]. Während SOGA et al. auf glatten Oberflächen von Nanoblasen mit Größen zwischen $50 - 150 \text{ nm}$ sprechen [230], können auf rauen Oberflächen deutlich größere Blasen detektiert werden, mitunter auch im Lichtmikroskop sichtbare Mikroblassen [126]. Aufgrund der hohen Rauheit und stärkerer Perturbation großer Blasen wurde die Scan-Geschwindigkeit unter $6 \mu\text{m/s}$ gesetzt, bei maximalen Bildgrößen von $400 \mu\text{m}^2$. Falls notwendig wurde die Empfindlichkeit der Rückkopplung erhöht (maximaler Z Servo Gain $< 1,5$). Haftkraftmessungen wurden mit colloidal probe-Cantilevern (in [3.1.2] beschriebene Aluminapartikel) durchgeführt. Je nach Anwendungsfall wurden weiche tipless Cantilever AIOAl-TL-A für kleine Haftkräf-

te (z. B. VAN DER WAALS-Kräfte auf rauen Oberflächen) und steifere AIOTL-B und -C für große Haftkräfte (hydrophobe/ Kapillarkräfte) eingesetzt. Da die Proben und Partikel i.d.R. sehr rau sind, d.h. aufgrund unterschiedlicher Phänomene Haftkraftverteilungen vorliegen, erfolgten die Untersuchungen via 2D Mapping auf mindestens 6 verschiedenen Stellen der jeweiligen Probe, wobei die Maximalkraft zwischen 70 – 100 nN liegt. Pro 2D Map wurden 256 Kraftabstandskurven aufgezeichnet, also insgesamt > 1500 Messkurven je Probe, welche im Anschluss an die Messungen über ein MatLAB-Skript ausgewertet wurden.

Beim HTAFM wurden zunächst der Cantilever mithilfe des Manipulators an den Scan Head angebracht. Die Proben können entweder über eine Glühwendel auf bis zu 200 °C oder direkt elektrisch kontaktiert auf bis zu 800 °C geheizt werden, in beiden Fällen darf der Betriebsstrom 3,5 A nicht überschreiten. Proben und Probenhalter werden vor den Versuchen mit Isopropanol gereinigt; im Falle einer Heizung via elektrischer Kontaktierung werden die Kontaktstellen der Probe abgeschliffen, um isolierendes ALD-Aluminiumoxid zu entfernen. Das Überführen der Probe in den Messraum erfolgt über die Schleuse via Wobble Stick auf den Probenstisch. Zur Temperaturmessung wird ein Thermoelement Typ K direkt auf der Probe angebracht. Die Einstellung von Laser und Detektor erfolgt nicht wie bei XE-100 über Spiegel, sondern mittels Piezos und seitlich angebrachter CCD-Kamera. Ein Großteil der Versuche wird unter Hochvakuum durchgeführt (keine Konvektionen bei hohen Probetemperaturen); nach 2 h stellt sich ein Vakuum von $\approx 5 \cdot 10^{-6}$ Torr ein (Vorvakuum: $\approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ Torr). Da hier kein Abbruch bei Erreichen einer Maximalkraft erfolgt, wird der Umkehrpunkt auf -200 nm bei einem Setpoint von 3 – 10 mV eingestellt. Von Interesse sind hier Wiederholungsmessungen an einer Stelle; ein 2D Mapping erfolgt manuell. Die Rohdaten werden durch ein separates MatLAB-Skript ausgewertet. Während tipless Cantilever im RTAFM ein Al-Reflexcoating aufweisen, wird für die Anwendung im HTAFM ein Cantilever ohne Reflexcoating verwendet, da Silizium und Aluminium ein Eutektikum aufweisen und der Cantilever beim Herstellen des HT-cp-Cantilevers schmelzen würde.

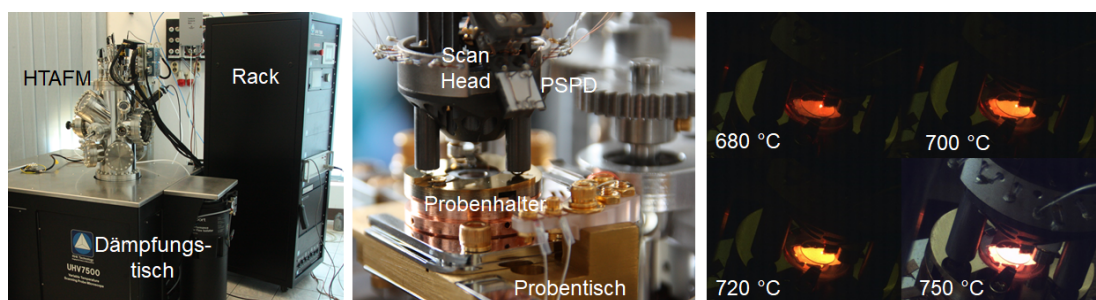


Abbildung 3.5: Rasterkraftmikroskop UHV750 mit Detailaufnahme Scan Head und Probenhalter sowie einer glühenden Probe beim Messen unter sehr hohen Temperaturen

Allen Cantilevern geht vor der Messung eine Kalibrierung voraus. Aufgrund der Einschränkungen der Software beider Geräte ist die Bestimmung der tatsächlichen Federkonstante nur mithilfe der Resonanzfrequenz möglich. Die Federkonstante be-

rechnet sich aus den geometrischen Abmessungen, der Dichte und dem E-Modul:

$$k_{f,C} = \frac{Eb_C t_C^3}{4l_C^3} \quad E = \rho_C \left(\frac{f_{\text{res}} l_2^2}{0,1615t} \right)^2 \quad (3.1)$$

Die A-B-Sensitivität des Detektors kann nach Aufnahme einer Kraftabstandskurve kalibriert werden. Hierzu werden die momentane Sensitivität, die Federkonstante des Cantilevers sowie der Anstieg im „linear compliance regime“ (welcher der Federkonstanten entsprechen sollte) benötigt, um über eine Verhältnisgleichung den korrekten Wert zu ermitteln. Die Anpassung der A-B-Sensitivität erfolgt unter Messbedingungen. Eine Übersicht der bei RT- und HTAFM-Versuchen verwendeten Cantilever ist in Tabelle 3.4 zu finden.

Tabelle 3.4: Eigenschaften verwendeter Cantilever für Scans und Haftkraftmessungen

Cantilevertyp	Hersteller	l_C in μm	b_C in μm	t_C in μm	$k_{f,C}$ in N/m
ContAl-G	Budget Sensors	450	50	2,0	0,07-0,40
AIOAl-TL A	Budget Sensors	500	30	2,7	0,07-0,40
AIOAl-TL B	Budget Sensors	210	30	2,7	0,4-10,0
AIOAl-TL C	Budget Sensors	150	30	2,7	1,0-29,0
FORT	AppNano	225	27	2,7	0,6-3,7

3.2.3 MatLAB-Skripte

Die verwendeten MatLAB-Skripte sind auf der beigelegten SD-Karte zu finden. Haftkraft-, Scan- und Kontaktwinkeldaten werden in Form von .txt- oder .csv-Files importiert und aufbereitet; die prozedural aufgebauten Subroutinen können je nach Bedarf auskommentiert werden. Bis auf das MatLAB-Skript zur Haftkraft-Auswertung der RTAFM-Daten wurden alle Skripte von der Autorin erstellt. Die Auswertung der Haftkraftdaten am RTAFM erfolgte mit einer umgeschriebenen, korrigierten und erweiterten Fassung einer frühen Version des Skripts von JÖRG FRITZSCHE [20]. Bei der Berechnung retardierender VAN DER WAALS-Kräfte wurde die Idee der Nutzung einer GAUSS-LAGUERRE-Quadratur zur numerischen Berechnung der HAMAKER-Konstanten von CHRISTIAN WEBER übernommen, da diese deutlich effizienter und ökonomischer zur Berechnung eingesetzt werden kann.

3.2.4 Silanisierung

Die Silanisierung erfolgt nach einem am MVTAT-Institut entwickelten, und in den beiden Förderperioden des SFB 920 angewandten, Protokoll. Die herzustellende Lösung besteht aus 98,5 *ma*-% Isopropanol, 3 *ma*-% DI-Wasser und 0,2 *ma*-% Salzsäure (37 %ig), der unter Rühren 1 *ma*-% Dynasylan F8261 zugegeben wird. Die Rührzeit beträgt 5 h, wobei die Ethoxygruppen des Silans mit dem Wasser unter Ausbildung reaktiver Silanole und Ethanol reagieren. Nach Zugabe der Proben reagieren die Hydroxygruppen des Silans und der zu beschichtenden Oberfläche unter Freisetzung von Wasser, die Rührdauer beträgt dabei 0,5 h. Die Proben werden

entweder aus der Lösung entfernt oder im Falle von Partikeln der Überstand abpipettiert. Anschließend erfolgt das sogenannte „Curing“ der Proben bei 120 °C, bei welchem sich die Silanmoleküle quervernetzen. Die Proben werden danach gründlich mit Isopropanol und Aceton gespült, um überschüssiges Silan zu entfernen.

3.3 Vorbetrachtungen

3.3.1 Berechnung der Hamaker-Konstanten der untersuchten Stoffsysteme

Zur Berechnung theoretischer VAN DER WAALS-Kräfte werden akkurat bestimmte HAMAKER-Konstanten benötigt. Nachfolgend werden nicht-retardierende und retardierende HAMAKER-Konstanten der untersuchten Systeme aufgeführt, wobei für das Silan vereinfacht PTFE genutzt wird. Die Berechnung erfolgt über MatLAB-Skripte. Optische Daten wurden GINGELL et al. [379], HOUGH et al. [185] sowie BERGSTRÖM [380] entnommen. Zunächst finden sich in Tabelle 3.5 HAMAKER-Konstanten relevanter Stoffe in Vakuum. Auffällig ist, dass die keramischen Materialien (bis auf Quarz) deutlich größere HAMAKER-Konstanten als Polystyrol, Cellulose oder Teflon aufweisen. Die unterschiedlichen Werte für Wasser (H₂O) ergeben sich aus der unterschiedlichen Güte der optischen Daten; BERGSTRÖMs Angaben sind dabei am Ausführlichsten.

Tabelle 3.5: nach LIFSHITZ bestimmte nicht-retardierende HAMAKER-Konstanten für M-Vakuum-M

M	Al ₂ O ₃	PS	PTFE	Si ₃ N ₄	MgO
A _H in 10 ⁻²⁰ J	15,20	6,56	3,80	16,68	12,20
M	TiO ₂	MgAl ₂ O ₄	SiO ₂	Cellulose	H ₂ O
A _H in 10 ⁻²⁰ J	15,29	12,63	6,50	6,01	3,93(G) 3,74(H) 5,00(B)

Zum Vergleich wurden die exakt ermittelten HAMAKER-Konstanten mit über Kombinationsregeln ermittelten dargestellt (Tabelle 3.6). Generell sind HAMAKER-Konstanten in Wasser niedriger, jedoch zeigt sich auch hier der Einfluss der Güte optischer Daten für Wasser: Mit den BERGSTRÖM-Daten werden deutlich niedrigere Werte berechnet als mit den Daten von GINGELL et al. oder HOUGH et al. Kombinationsregeln für HAMAKER-Konstanten werden nachfolgend zusammengefasst:

$$\begin{aligned}
 A_{H132} &\approx A_{H12} - A_{H32} - A_{H13} + A_{H33} \\
 A_{H131} &\approx A_{H11} + A_{H33} - 2A_{H13} \approx A_{H313} \\
 A_{H12} &\approx \sqrt{A_{H11}A_{H22}} \\
 A_{H132} &\approx (\sqrt{A_{H22}} - \sqrt{A_{H33}})(\sqrt{A_{H11}} - \sqrt{A_{H33}})
 \end{aligned} \tag{3.2}$$

Die über Kombinationsregeln bestimmten Konstanten weisen zwar das gleiche Vorzeichen auf, unterscheiden sich aber signifikant von den exakt berechneten (in den dargestellten Stoffkombinationen M-H₂O-M und M-H₂O-Luft zwischen 23-189 %). Es ist daher klar, dass auch im Falle der Keramiken, PTFE und PS auf diese Kombinationsregeln verzichtet werden sollte.

Tabelle 3.6: nach LIFSHITZ bzw. über Kombinationsregeln bestimmte nicht-retardierenden HAMAKER-Konstanten für M-Wasser-M und M-Wasser-Luft; optische Daten für Wasser von GINGELL et al. (G), HOUGH et al. (H) bzw. BERGSTRÖM (B)

	LIFSHITZ A _H in 10 ⁻²⁰ J						Kombinationsregeln A _H in 10 ⁻²⁰ J					
	M-H ₂ O-M			M-H ₂ O-Luft			M-H ₂ O-M			M-H ₂ O-Luft		
	(G)	(H)	(B)	(G)	(H)	(B)	(G)	(H)	(B)	(G)	(H)	(B)
Al ₂ O ₃	4,79	5,01	3,67	-3,67	-3,65	-3,69	3,67	3,86	2,77	-3,80	-3,80	-3,72
PS	0,86	0,93	0,67	-0,98	-1,04	-0,52	0,34	0,39	0,11	-1,15	-1,21	-0,73
PTFE	0,33	0,34	0,42	0,25	0,15	0,84	0,0011	0,0002	0,08	0,07	-0,03	0,64
Si ₃ N ₄	5,95	6,18	4,86	-4,15	-4,13	-4,18	4,42	4,62	3,42	-4,17	-4,16	-4,13
MgO	3,08	3,25	2,28	-2,90	-2,91	-2,76	2,28	2,43	1,58	-3,00	-3,02	-2,81
TiO ₂	5,98	6,16	5,35	-3,98	-3,97	-3,80	3,72	3,91	2,80	-3,82	-3,82	-3,74
MgAl ₂ O ₄	3,32	3,50	2,44	-2,99	-2,99	-2,88	2,47	2,62	1,73	-3,11	-3,13	-2,95
SiO ₂	0,75	0,83	0,46	-0,93	-0,99	-0,52	0,32	0,38	0,10	-1,12	-1,19	-0,70
Cellulose	0,83	0,87	0,78	-0,69	-0,77	-0,17	0,22	0,27	0,05	-0,93	-1,00	-0,48

Da bei BERGSTRÖMs Wasser-Daten die Darstellung des UV-Bereichs exakter ist, wird für die Berechnung der HAMAKER-Konstanten untersuchter Stoffsysteme ausschließlich auf diese Daten zurückgegriffen (Tabelle 3.7). Neben den Werten nicht-retardierender Konstanten werden ebenso die Verläufe für Al₂O₃-H₂O-Al₂O₃ sowie PTFE-H₂O-Al₂O₃, PTFE-H₂O-Luft und PTFE-H₂O-PTFE dargestellt.

Tabelle 3.7: nach LIFSHITZ bestimmte nicht-retardierende HAMAKER-Konstanten für untersuchte Systeme

A _H in 10 ⁻²⁰ J				A _H in 10 ⁻²⁰ J			
Al ₂ O ₃	H ₂ O	Al ₂ O ₃	3,67	PTFE	H ₂ O	Al ₂ O ₃	-0,19
		TiO ₂	3,11			TiO ₂	-0,24
		MgAl ₂ O ₄	2,97			MgAl ₂ O ₄	-0,06
		SiO ₂	0,98			SiO ₂	0,23

Abbildung 3.6 zeigt starke Abstandsabhängigkeiten der HAMAKER-Konstante, die im Falle von PTFE-H₂O-Al₂O₃ sogar mit einem Vorzeichenwechsel verbunden ist. Damit ist nachvollziehbar, weshalb die in Tabelle 2.12 aufgeführten Modelle oft abweichen und weshalb eine Berücksichtigung der Retardation bei den untersuchten Systemen von Bedeutung sein kann. Da retardierende HAMAKER-Konstanten für das COOPER-Modell mit Realdaten genutzt werden sollen, ist auch die Effizienz und Rechenzeit der Berechnung wichtig: Die drei Varianten zeigen zwar ähnliche Verläufe, jedoch weichen die distanzabhängigen Werte dennoch geringfügig voneinander ab. Für das PTFE-System führt die approximierte Lösung zu kleineren Werten, im Falle von Al₂O₃ zu größeren. Der Abgleich mit Literaturdaten zeigte, dass die numerische Lösung über GAUSS-LAGUERRE-Quadratur diesen am nächsten kommt. Schaut man sich die Rechenzeit für eine einzelne Berechnung an, liegen Approximation und

GAUSS-LAGUERRE-Quadratur im Durchschnitt mit 3,1 s und 3,2 s dicht beeinflussen, während die Matlab-Funktion *integral* (adaptive Quadratur) 400 s benötigt und damit nicht ökonomisch ist. Folglich wird die GAUSS-LAGUERRE-Quadratur genutzt.

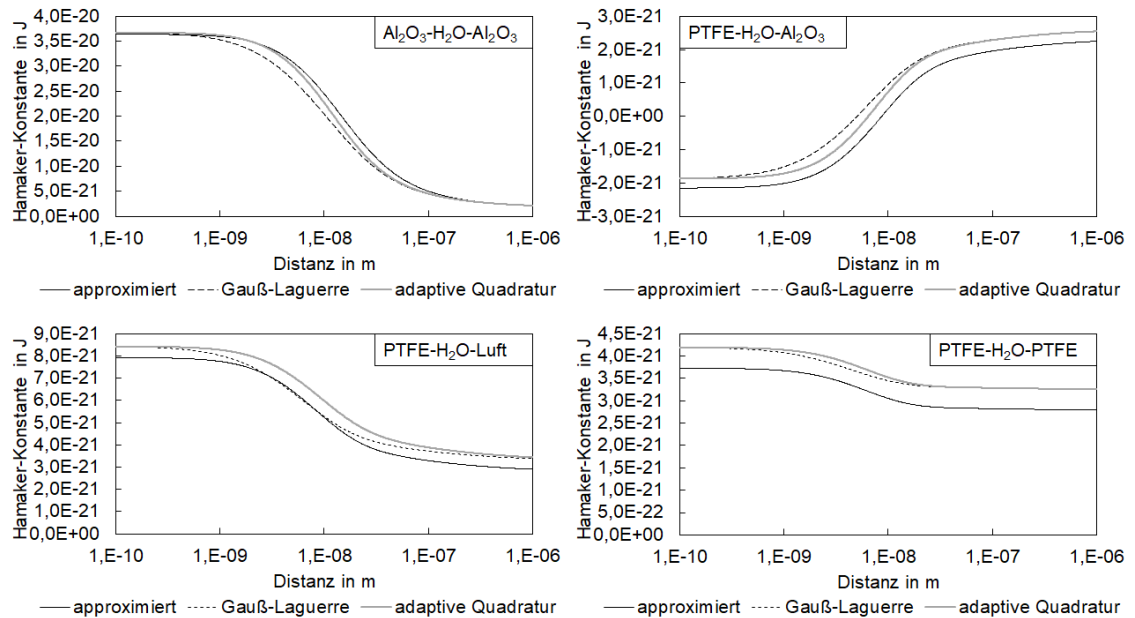


Abbildung 3.6: berechnete retardierende HAMAKER-Konstanten für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ sowie $\text{PTFE-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$, $\text{PTFE-H}_2\text{O-Luft}$ und $\text{PTFE-H}_2\text{O-PTFE}$ mit optischen Daten von BERGSTRÖM

3.3.2 Bedeutung eines einheitlichen Protokolls bei AFM- und KW-Messungen

Haftkraftmessungen und Oberflächenscans mittels AFM, aber auch Kontaktwinkelmessungen sind anfällig für Messwertverfälschung durch Kontaminationen. Durch die Silanisierung der Proben ist es daher essentiell, überschüssiges Silan zu entfernen, weil unter Umständen freie Silanmoleküle in der Modellschmelze die Haftkraftmessung beeinflussen. Der Überschuss an Silan tritt auf, da aufgrund der Rauheit der Proben und Partikel nur überschlägig die Menge an Silan zur vollständigen Beschichtung abgeschätzt werden kann. Ein weiterer Aspekt ist die Verwendung unterschiedlicher rauer Partikel während einer Versuchsreihe mit mehreren Oberflächen, wodurch zusätzlich zur Variation der Probenrauheit eine Variation der Partikelrauheit eintritt und einen Vergleich kaum zulässt. Beispielhaft sei Abbildung 3.7 gezeigt, welche Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Silanisierprotokolle und colloidal probes (Al_2O_3) mit MR70 zeigt [85, 381, 382]:

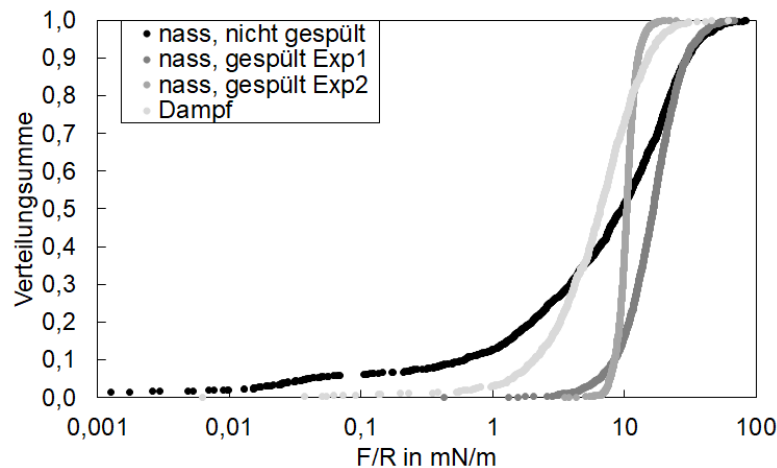


Abbildung 3.7: Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Protokolle bzw. colloidal probes auf silanisierendem MR70; aus 970-2100 Einzelkurven

Werden die Proben nach dem in Kapitel [3.2.4](#) beschriebenen Protokoll silanisiert und entsprechend gespült, ergeben sich für zwei colloidal probes mit unterschiedlichen Rauheiten verschiedene Verläufe, wobei sich auch die Formparameter unterscheiden, was auf signifikante Unterschiede der Haftkraftarten hinweisen kann (angenommen wird, dass sich bei der steilen Verteilung keine Blase an der colloidal probe befindet, z. B. aufgrund energetisch ungünstiger Voraussetzungen wie fehlenden Poren). Im Falle einer nicht gespülten Probe konnte eine sehr breite Haftkraftverteilung, mit etwa 28 % geringeren Kräften als bei den gespülten Proben, beobachtet werden. Nicht gebundene Silanmoleküle schwimmen in der Lösung, können an allen benetzten Teilen haften und behindern offenbar die Haftung zwischen Partikel und Oberfläche bzw. Blase. Ein anderes, am Helmholtz-Institut Freiberg angewandtes Protokoll (Chemical Vapor Surface Modification) zur Silanisierung wurde in [\[382\]](#) angewandt. Hier ist unklar, ob die Probe nach der Silanisierung mit Messflüssigkeit gespült wurde; es ergeben sich verglichen mit [\[85\]](#) aber kleinere Kräfte, die breiter verteilt sind. Als Vorgabe werden daher, neben generellem staub- und fettfreiem Arbeiten, folgende Punkte empfohlen:

- Proben, welche miteinander verglichen werden sollen, werden in einer Charge nach dem oben genannten Protokoll silanisiert
- raue Proben, welche miteinander verglichen werden sollen, nutzen eine raue colloidal probe
- Proben, Cantilever, benetzte Teile mit Messflüssigkeit ausgiebig spülen

Neben diesen Einflussfaktoren besteht auch die Möglichkeit, eine Haltezeit des cp-Cantilevers bei Erreichen der maximalen Kraft auf der Probe einzustellen. Bezogen auf den Metallschmelzefiltrationsprozess sind dabei Zeiten unter 1 s tragbar. Beispielfhaft ist für einen Anfahrpunkt zwischen hydrophobem Alumina-Partikel und hydrophobem MR70-Substrat der Einfluss der Haltezeit dargestellt, wobei jeweils 256 Kurven ausgewertet wurden (Abbildung [3.8](#)). Die Haltezeiten wurden dabei

nicht fortlaufend vergrößert, um eine mögliche Beeinflussung durch Koaleszenz auszuschließen. Im Anhang findet sich das Ergebnis für ein PS-Partikel als colloidal probe, welches die gleiche Tendenz aufweist, sodass eine ausschließliche Deformation der Silanmoleküle ausgeschlossen werden kann.

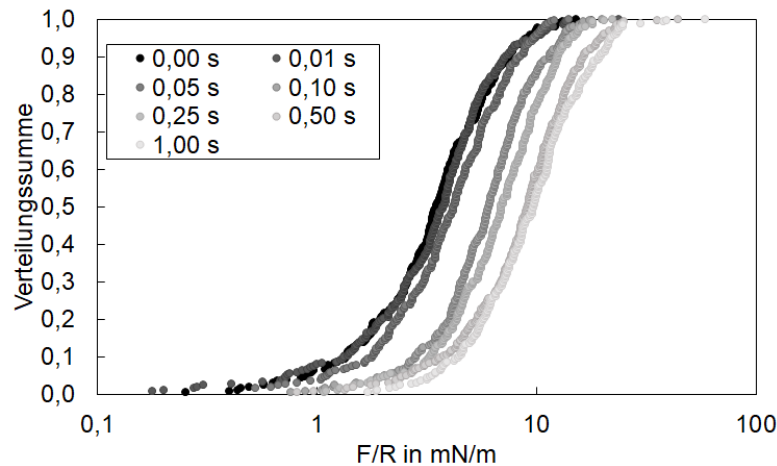


Abbildung 3.8: Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Haltezeiten im hydrophobierten Al_2O_3 - H_2O - Al_2O_3 -System

Abbildung 3.8 zeigt einen signifikanten Anstieg der Verteilung in Richtung höherer Haftkräfte bei nahezu gleichbleibendem Formparameter. Zwischen 0 s und 10–50 ms betragen die durchschnittlichen Abweichungen unter $0,7 mN/m$. Ausgehend davon, dass das System mit steigender Haltezeit eher ins Gleichgewicht kommt, d.h. Ausrichtung der Silanmoleküle sowie Ausbildung eines stabilen Dreiphasenkontakts der beiden Oberflächen mit nanobubbles. Ab 0,5 s gibt es keine Haftkraftsteigerung mehr, in einem anderen Versuch konnte auch bei einer Haltezeit von 5 s keine Änderung mehr beobachtet werden. Ausgehend von der Metallschmelzefiltration wäre der ungünstigste Fall eine Haltezeit nach Kontakt mit dem Filter von 0 s durch entsprechende Strömungsbedingungen, weswegen für alle RTAFM-Messungen ohne Haltezeit gemessen wurde.

4 Auswertung

Die Auswertung gliedert sich in mehrere Teilbereiche: Im ersten Teil erfolgt eine Charakterisierung der Filtermaterialien hinsichtlich ihrer Rauheit, um später experimentelle Daten sowie Simulationsergebnisse besser zu verstehen. Die Kontaktflächen von Filtermaterialoberflächen werden analysiert, es erfolgt eine Wahl geeigneter Parameter zur Beschreibung für die AFM-Scans, welche für bestimmte Fälle skaleninvariantes Verhalten zeigen.

Neben Rauheit ist auch das Benetzungsverhalten eine wesentliche Eigenschaft bei Haftkräften auf rauen Oberflächen. Es schließen sich deshalb im zweiten Teil Ergebnisse von Kontaktwinkelmessungen auf den Filtermaterialien an. In diesem Kontext wird eine sich häufig anschließende Berechnung der Oberflächenenergie kritisch betrachtet.

Die erhaltenen RTAFM-Ergebnisse der Filtermaterialien werden im dritten Teil vorgestellt, wobei im Vordergrund die Parameter Benetzbarkeit, Rauheit und Gasübersättigungsgrad und deren Einfluss auf Haftkräfte stehen. Es schließen sich Tests auf gängige statistische Verteilungen an. Außerdem werden die Untersuchungen mit Simulations- als auch Messergebnissen der Filtration im Modellsystem verglichen. Beispielhaft werden verschiedene Typen kraftspektroskopischer Kurven anhand zweier schlecht benetzender Oberflächen erläutert. Sondergeometrien in Form von Fasern, Pyramiden und CNTs werden ebenfalls untersucht.

4.1 Charakterisierung der untersuchten Oberflächen bezüglich ihrer Rauheit mithilfe von AFM-Scans

4.1.1 Kontaktmechanik und sinnvolle Wahl der Scan-Größen sowie Lateral-Auflösung

Zunächst soll auf die Kontaktmechanik -hier allerdings stark vereinfacht für ideale Oberflächen- eingegangen werden, da zumindest überschlagsmäßig theoretische Kontaktradien, -flächen und Penetrationstiefen berechnet werden können. Mit diesen Werten kann grob abgeschätzt werden, welche Größen relevant sind, d.h. beispielsweise welche Scan-Größen beim Rasterkraftmikroskop sinnvoll sind bzw. wenn größere Bereiche gescannt werden, inwiefern die Auflösung angepasst werden muss um keine wertvollen Informationen zu verlieren. Ebenso wichtig ist die Abschätzung der Penetrationstiefen, da durch dieses Abplatten und Eindringen eine größere Kontaktfläche entsteht, welche z.B. VAN DER WAALS-Wechselwirkungen beeinflusst. In Tabelle [4.1](#) sind Ergebnisse relevanter Systeme gelistet.

Tabelle 4.1: Reduzierte E-Moduln, TABOR-Parameter, Kontaktradii, -flächen und Penetrationstiefen für ein 40 μm -Partikel auf einer Oberfläche (Verein-fachung: ideale Oberflächen)

Material 1	Material 2	E^* in GPa	E_{adh}^A in N/m	μ_T	a in nm	A in μm^2	δ in nm
Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	184,77	0,082	2,63E-05	94,4	0,028	0,4
	Spinell	159,83	0,075	2,45E-05	96,4	0,029	0,5
	Mullit	144,01	0,072	2,41E-05	98,5	0,030	0,5
	TiO ₂	170,35	0,082	2,79E-05	97,1	0,030	0,5
	C	26,14	0,188	5,10E-04	238,7	0,179	2,8
	Si	86,24	0,106	7,36E-05	132,7	0,055	0,9
	SiO ₂	77,33	0,063	2,81E-05	116,0	0,042	0,7
	PTFE	0,53	0,061	7,30E-04	603,8	1,145	18,2
PS	Al ₂ O ₃	3,53	0,063	2,21E-04	324,7	0,331	5,3
	Spinell	3,52	0,054	1,62E-04	308,9	0,300	4,8
	Mullit	3,51	0,050	1,37E-04	300,8	0,284	4,5
	TiO ₂	3,53	0,064	2,23E-04	325,5	0,333	5,3
	C	3,16	0,190	2,14E-03	484,6	0,738	11,7
	Si	3,46	0,095	4,98E-04	373,3	0,438	7,0
	SiO ₂	3,44	0,035	6,90E-05	270,0	0,229	3,6
	PS	1,78	0,035	1,08E-04	336,7	0,356	5,7
PTFE	Al ₂ O ₃	0,53	0,061	7,30E-04	603,8	1,145	18,2
	Spinell	0,53	0,051	5,07E-04	568,8	1,017	16,2
	Mullit	0,53	0,046	4,14E-04	550,1	0,951	15,1
	TiO ₂	0,53	0,062	7,39E-04	605,1	1,150	18,3
	C	0,52	0,198	7,68E-03	894,6	2,514	40,0
	Si	0,53	0,096	1,78E-03	699,8	1,539	24,5
	SiO ₂	0,53	0,029	1,60E-04	471,6	0,699	11,1
	PS	0,46	0,029	1,77E-04	494,2	0,767	12,2
	PTFE	0,27	0,020	1,29E-04	531,7	0,888	14,1

Für alle in der Tabelle dargestellten Kombinationen ist der TABOR-Parameter $\mu_T \ll 1$, d. h. dass zur Beschreibung des Kontakts der beiden Oberflächen (im Beispiel $R_1 = 20 \mu\text{m}$ und $R_2 = \infty$) das DMT-Modell infrage kommt. Auch für deutlich größere oder kleinere Partikelradien bleibt μ_T deutlich unter 1. Bei zwei „harten“ Oberflächen (ein Al₂O₃-Partikel gegen eine Keramik oder Si/SiO₂) liegen die Kontaktradien unter 150 nm bzw. die -flächen unter 0,06 μm^2 sowie Penetrationstiefen bei maximal 1 nm. Ist mindestens eine der beiden Oberflächen „weich“ (z.B. Graphit, Polystyrol oder Teflon), nehmen Kontaktradien, -flächen und folglich auch Penetrationstiefen stark zu. Für die anschließende Untersuchung der Kontaktpunkte, aber auch die Modellierung der Haftkräfte realer Oberflächen können diese ermittelten Penetrationstiefen berücksichtigt werden, wobei zu unterscheiden ist, ob beide Oberflächen hart bzw. weich sind (d.h. beide Oberflächen werden ähnlich stark deformiert) oder nur eine (d.h. das vor allem die weiche penetriert wird). Die Kontaktflächen liegen für die gewählte Partikelgröße bei zwei keramischen Oberflächen im zweistelligen nm^2 -Bereich, bei mindestens einer „weichen“ Oberfläche deutlich höher. Im Folgenden wird gezeigt, dass die Flächen bei rauen Oberflächen nur punktuell, aber dafür in einem größeren Bereich in Kontakt treten, dazu soll beispielhaft der Partikel-Wand-Kontakt eines rauen Modellpartikels mit einer ideal glatten Oberfläche unter Variation der Penetrationstiefe gezeigt werden:

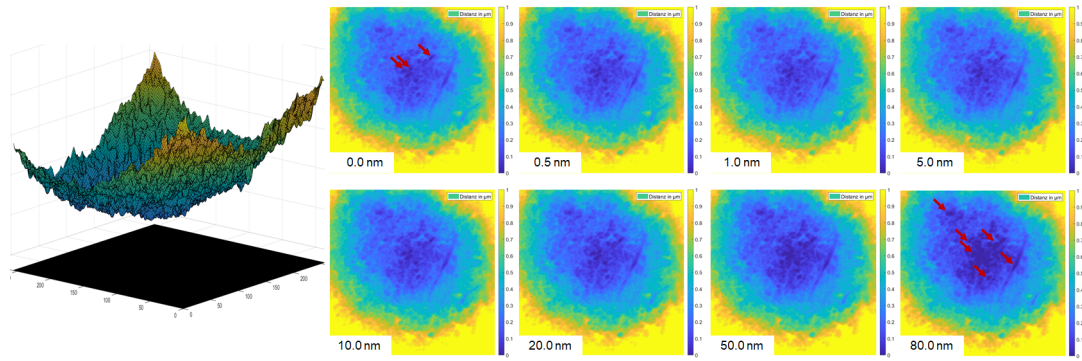


Abbildung 4.1: links: 3D-Darstellung des rauen Partikels ($10 \times 10 \mu\text{m}$) in Interaktion mit einer ideal glatten Oberfläche, rechts: Einfluss der Penetrationstiefe auf die Anzahl der Mindestabstände (gewählter Minimalabstand: 0, 1 nm) für die dargestellte Kombination, dunkelblaue Bereiche stellen die geringsten Abstände $< 30 \text{ nm}$ dar, bei denen Oberflächenkräfte signifikant sind. Beispielhaft wurden Kontaktbereiche markiert

Auch bei einer Penetrationstiefe von 0 nm sind mehrere Kontaktpunkte in Abbildung 4.1 erkennbar (7-9 stark dunkelblaue Bereiche mittig, bei welchen die Distanzen 30 nm unterschreiten, diese werden als „Kontakt“ definiert), die einen Bereich von etwa $4 \times 4 \mu\text{m}^2$ einnehmen. Für kleine Penetrationen bis 1 nm ändert sich für die gewählte Partikel-Platte-Kombination wenig im unteren Distanzbereich, danach wachsen die Kontaktbereiche signifikant an (Penetration 20 nm: $\approx 5,5 \times 5,5 \mu\text{m}^2$; Penetration 80 nm: $\approx 9,5 \times 9,5 \mu\text{m}^2$). Diese quantitativen Daten sind allerdings nur für dieses Partikel gültig, d.h. wird ein anderes Partikel mit variierender Rauheit gegen die ideal glatte Platte gedrückt, können sich deutlich andere Kontaktbereichsgrößen ergeben. Vergleicht man dies mit den Ergebnissen aus Tabelle 4.1 (zwei ideale Oberflächen), ergeben sich also signifikante Abweichungen, d.h. diese theoretischen Berechnungen sind wenig praktikabel für die Filtermaterialproben.

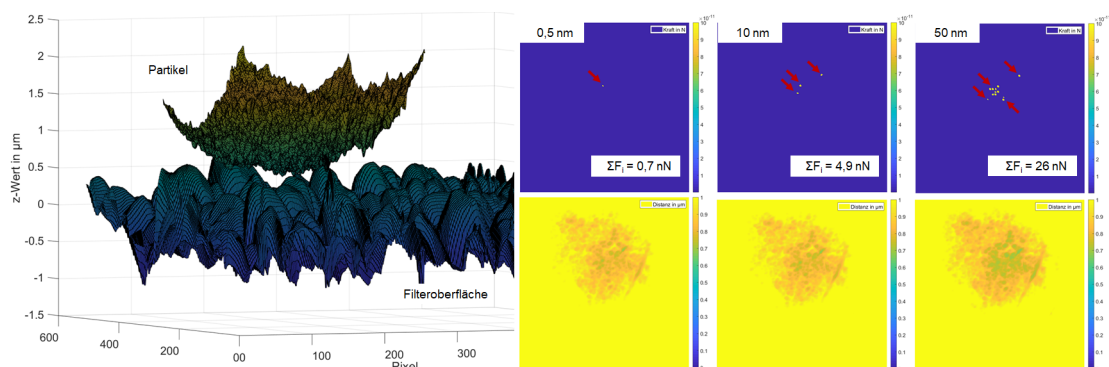


Abbildung 4.2: Beispiel reales Partikel auf MR70-Filtermaterialoberfläche (links) mit Angaben zur VAN DER WAALS-Kraft und den gemittelten Distanzen für unterschiedliche Penetrationstiefen

Weiterhin zeigte sich, dass die zentral gelegenen, charakteristischen dunkelblauen Bereiche auch bei rauen Filtermaterialoberflächen wiederholt auftreten, siehe dazu

Abbildung 4.2. Hier wurde der Partikel-Filtermaterial-Kontakt simuliert, wobei das $10^2 \mu m^2$ große Partikel entlang der $20^2 \mu m^2$ messenden MR70-Oberfläche entlanggleitet (ähnlich der Vorgehensweise in Abbildung 4.6 in Kapitel 4.1.3). Die angegebenen Distanzen sind demnach gemittelte Größen über alle (hier in diesem Beispiel gewählten) 4225 Schritte. Zu sehen ist auch hier, dass die Penetrationstiefe maßgeblich die VAN DER WAALS-Kraft beeinflusst. Für AFM-Scans der untersuchten Filter- und Partikeloberflächen bedeutet dies, dass die Mindestgröße eines Scans $2^2 \mu m^2$ nicht unterschreiten sollte, um sicherzugehen, dass auch bei rauen Oberflächen mit mehreren Kontaktpunkten alle erfasst werden (die Scans werden später für die Modellierung benötigt). Bei dieser Größe würde auch die minimale Auflösung des XE-100 von $64^2 Pixel^2$ gerade noch ausreichen, um die Kontaktfläche abzubilden. Die Mindestauflösung steigt jedoch linear an, d.h. für $16^2 \mu m^2$ Scan-Größe sollten $512^2 pixel^2$ gewählt werden, was jedoch auch den Zeitaufwand um das Achtfache erhöht.

Eine weitere, wichtige Aussage anhand des Beispiels ergibt sich, wenn man bei vielen Kraftmodellen die Verwendung der DERJAGUIN-Approximation berücksichtigt. WHITE zeigte, dass diese nur dann valide ist, wenn die Wechselwirkungsenergie hauptsächlich durch einen engen Bereich rund um den Punkt des kleinsten Abstandes bestimmt ist [383]. Das heißt auch, dass ein Abklingen recht schnell mit der Distanz erfolgt. Wie im Beispiel ersichtlich, ist dieser Bereich jedoch recht groß und geht von mehreren Punkten aus. Der Einfluss der Krümmungsradien wird signifikant und die Approximation ist in der bekannten Form nicht länger gültig.

Ausgehend davon, dass es bei einer rauen Filteroberfläche mitunter zu Verhakungen kommen kann und dass bei der Filtration häufig auch Agglomerate auftreten, vergrößert sich der Kontaktbereich weiter. Es wird daher standardmäßig eine Fläche von $20 \times 20 \mu m^2$ gewählt, wobei für eine verbesserte Repräsentativität an unterschiedlichen Stellen der Probe gescannt wird.

4.1.2 Höhenprofile (z-Werte) der Filtermaterialien

Die im Vergleich zur Gesamtoberfläche kleinen Scan-Bereiche im Falle recht inhomogener Filteroberflächen kombiniert mit einem limitierten Durchsatz am Rasterkraftmikroskop ergeben eine qualitativ hohe Streuung der Scan-Ergebnisse, auch wenn keine statistisch robusten Daten dazu vorliegen. Dieser hohen Streuung wird durch eine vergleichsweise große Zahl an Topografie-Scans entgegengewirkt. Trotz dieser prinzipiellen systematischen Fehler aufgrund der Messmethode soll die Herangehensweise an die Beschreibung der Rauheit vorgestellt und hinterfragt werden, sodass die Methodik auch für zukünftige verbesserte Geräte bekannt ist.

Die AFM-Aufnahmen der Filterwerkstoffe wurden zunächst anhand ihrer z-Wert-Verteilung charakterisiert, da so Annahmen zur Verteilung von Rauheitsradien und -höhen getroffen werden. Z-Werte sind deshalb von Interesse, weil selbst kleine Erhebungen auf dem Filtermaterial partikuläre Verunreinigungen an der Durchströmung hindern können und damit die Abscheidung begünstigen. In der Literatur finden sich Angaben, dass von normalverteilten Höhenprofilen der rauen Oberflächen auszugehen ist ([337], siehe auch Kapitel 2.4.5), was aber gerade bei den untersuchten Filtermaterialien, deren unbekannter Primärpartikelgrößenverteilung und der

Herstellungsprozedur selbst- nur bei einer entsprechend großen Oberfläche tatsächlich zutreffen kann. Berücksichtigt man Entmischungs- und Agglomerationseffekte während der Filterherstellung (bspw. Sedimentation während der Trocknungsphase, interpartikuläre Kräfte der Partikel in der Suspension), Porosität und Spannungsrisse der Materialien infolge der Temperaturbehandlung oder allein die Tatsache der geringen Interaktionsfläche der rauen $30\text{ }\mu\text{m}$ -Partikel mit der rauen Filtermaterialoberfläche, erscheint diese Annahme nicht zielführend. PROKOPOVICH et al. geben stattdessen an, dass bei einer Vielzahl an Proben eine WEIBULL-Verteilung der Rauheitshöhen und -radien von der Nano- bis in die Makroskala angenommen werden kann, da diese gut Asymmetrien abbilden kann [343]. Auffällig ist, dass einige Autoren Rauheitsverteilungen auf z-Werte beziehen, andere auf Halbkugel-/Kugelsegmentradien und/oder -höhen.

Testweise wurden deshalb mittels MatLAB-Routine entweder normal- oder WEIBULL-verteilte Radien, bzw. im Falle von Kugelsegmenten auch Höhen, vorgegeben, aneinandergereiht und die z-Werte der sich ergebenden rauen Oberfläche auf die jeweilige Verteilung hin getestet (ausführlichere Angaben sind dem Anhang, Abbildung 7.11 zu entnehmen). Normalverteilte (NV) Radien/Höhen zeigen nicht signifikante Testergebnisse für z-Wertverteilungen; bei WEIBULL-verteilten Radien/Höhen sind die z-Werte signifikant wenn sie auf Normalverteilung getestet werden (und umgekehrt), jedoch nicht bei Test auf WEIBULL-Verteilung. Das heißt, dass bei Vorgabe von Radien/Höhen einer NV-/WEIBULL-Verteilung die z-Werte nicht der jeweils anderen Verteilung zugeordnet werden können und zumindest dieser Zusammenhang als gegeben angenommen werden kann. Ob die z-Werte der gleichen Verteilung wie den vorgegebenen Rauheiten entsprechen, bleibt fraglich (siehe Erklärung zum p-Wert im Anhang); auffällig ist die Breite der erhaltenen p-Wert-Verteilung.

Unklar bleibt bei allen Veröffentlichungen, inwiefern die verwendeten Bilddaten bearbeitet wurden, um beispielsweise Höhendrift zu reduzieren. Eine lineare Höhendrift gibt einen Hinweis darauf, dass das Substrat nicht plan hergestellt wurde bzw. der Probenstisch nicht exakt horizontal ausgerichtet ist; dieser Fehler lässt sich bei nahezu atomar glatten und künstlichen Oberflächen (z. B. monokristalliner Si-Wafer) einfach beheben. Ebenfalls einfach lösbar ist die Entfernung der Höhendrift über Regression zweiter Ordnung bei sphärischen Partikeln. Die Bildbearbeitung der Filtermaterialproben ist dagegen komplexer: Da die Keramiken gebrannt wurden, tritt Schwindung auf, infolgedessen sich ein konkaves Oberflächenprofil ausbilden kann. Dem überlagern sich die oben genannten Effekte, wobei einzelne große Partikel (Vergleich Tabelle 3.1) bei den kleinen Scan- sowie Interaktionsflächen die Regressionsfunktionen stark beeinflussen. Zur Veranschaulichung der Problematik zeigt Abbildung 4.3 rechts 2D-Profile einer Al_2O_3 -Probe, welche entweder nicht, via Ableitung oder Regression erster bzw. zweiter Ordnung bearbeitet wurden. Optisch unterscheiden sich die Aufnahmen wenig, jedoch gibt es deutliche Unterschiede wenn die Höhenverteilungen auf bekannte Verteilungsfunktionen hin getestet werden (zur Datenreduktion und der damit verknüpften Validität siehe Anhang): Für das ausgewählte Beispiel liegt beim unbearbeiteten Bild ein p-Wert von 0,7978 für Lognormalverteilung (LNV) vor, jedoch sind die χ^2 -Tests für Normalverteilung (NV) und WEIBULL-Verteilung (WV) signifikant. Wird die erste Ableitung der Daten zur Regression genutzt, sind die p-Werte für LNV, NV und WV signifikant. Wird eine

Lineardrift-Korrektur durchgeführt ist die NV nicht signifikant (p-Wert: 0,3718), bei einer Parabeldrift-Korrektur hingegen nur die WEIBULL-Verteilung (LNV: 0,1333; NV: 0,8211).

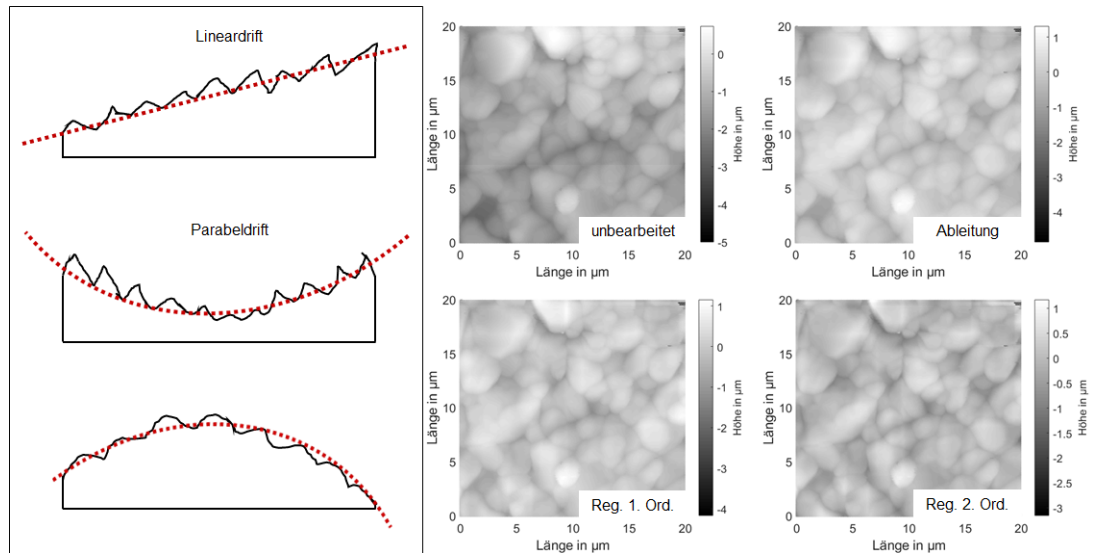


Abbildung 4.3: links: Ausprägungen von Höhendrift untersuchter Proben, rechts: 2D-Darstellungen einer Al_2O_3 -Probe unterschiedlicher Nachbearbeitung

Da die Abbildung eine $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ Fläche umfasst, was zwar für AFM-Scans relativ groß aber für die Metallschmelzefilter nur einem sehr kleinen Ausschnitt entspricht, wurden 12 Scans unter gleichen Bedingungen an verschiedenen Positionen der Probe aufgenommen.

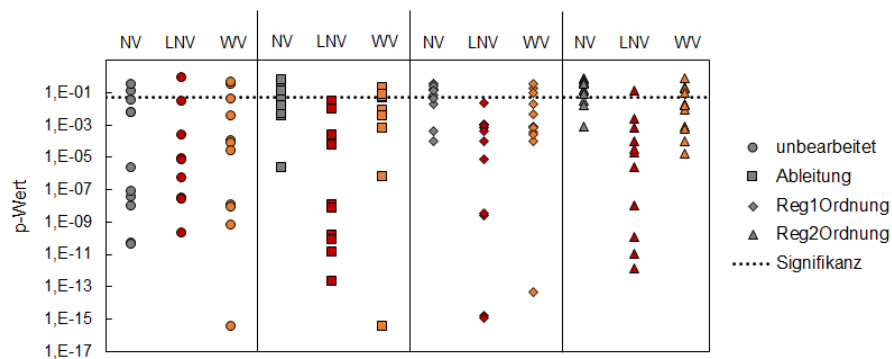


Abbildung 4.4: p-Werte der reduzierten Höhenverteilungen von 12 Topografie-Scans einer Al_2O_3 -Probe mit unterschiedlicher Nachbearbeitung; das Signifikanzlevel beträgt 5 %

Dabei zeigen sich in Abbildung [4.4](#) breit verteilte p-Werte bei gleicher Bildbearbeitung, was die starken lokalen Unterschiede der Höhen- und damit auch Rauheitsverteilung offenbart. Die Unterschiede bei Verwendung verschiedener Driftkorrekturalgorithmen sind signifikant für alle Aufnahmen (Details siehe Anhang). Zusam-

mengefasst zeigt die Abbildung, dass nur wenige Aufnahmen Höhenprofile aufweisen, die nicht signifikant für zumindest eine der drei Verteilungen sind (es gilt auch hier: p-Werte größer 5 % bedeuten definitionsgemäß nicht dass es sich tatsächlich um die getestete Verteilung handeln muss). In Veröffentlichungen ist zumeist unklar inwiefern die z-Werte auf NV untersucht wurden; einen einzigen Hinweis gibt eine Verteilungsdichte, bei der eine Normalverteilung ohne weitere Angaben angefitet wurde [337]. Solches Vorgehen ist unpräzise und führt bei entsprechender Wahl der Klassenbreite, -beginn und -anzahl zu irreführenden Interpretationen (siehe Tabelle 4.2).

Neben dem Einfluss der Drift-Korrektur sei beispielhaft der Einfluss bei Variation der Scan-Größe und Auflösung an einer MR70-Probe gezeigt, siehe Abbildung 4.5.

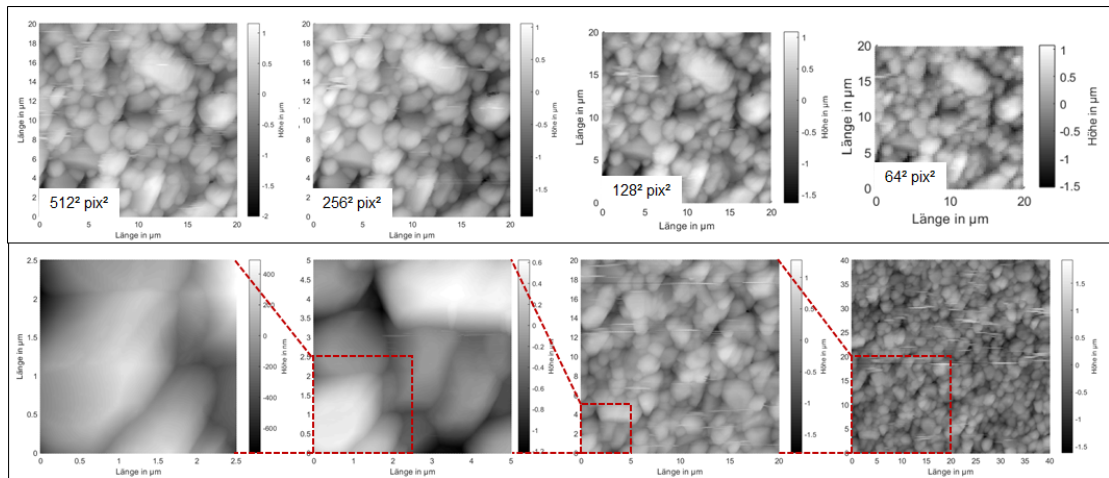


Abbildung 4.5: oben: AFM-Scans der gleichen MR70-Oberfläche mit unterschiedlicher Auflösung (jeweils $20 \times 20 \mu\text{m}^2$); unten: AFM-Scans der MR70-Oberfläche mit unterschiedlicher Scan-Größe (jeweils 512^2 pixel^2)

Bei Variation der Auflösung wird an der gleichen Stelle gescannt, jedoch unterscheiden sich die Abstände der XY-Zeilen. Es werden 512 Zeilen mit jeweils 512 Punkten aufgenommen bis hin zu nur 64 Zeilen/Punkten. Es zeigten sich Unterschiede der p-Werte (siehe Tabelle 7.6 im Anhang), wobei im Falle einer Auflösung von 256^2 pixel^2 auch die Tests auf Normal- und WEIBULL-Verteilung signifikant sind. Die Bildauflösung hat demnach entscheidenden Einfluss auf die Verteilungstests. Nicht überraschend sind deutliche Unterschiede bei Variation der Scan-Größe, da bei kleinen Scan-Größen mitunter Einzelpartikel, bei großen Scan-Größen Poren und Risse erfasst werden. Die Ergebnisse der statistischen Tests ($\alpha = 5 \%$) sind für eine Reihe von untersuchten Oberflächen (Auflösung jeweils 256^2 pixel^2) in Tabelle 4.2 aufgeführt, um die Ähnlichkeit der Filtermaterialien zu unterstreichen. Die z-Werte der untersuchten Materialien sind nahezu nie lognormalverteilt und im Falle von NV- und WEIBULL-Verteilung wurden oft mehr als 50 % der Tests abgelehnt. Es ist daher anzunehmen, dass die Filtermaterialproben nicht einer einfachen Verteilung wie LNV, NV oder WEIBULL folgen und Haftkraftmodelle, welche trotzdem solchen Annahmen ohne Überprüfung unterliegen, angezweifelt werden sollten. Grund dafür können sich überlagernde Prozesse sein, wie oben beispielhaft angegeben.

Tabelle 4.2: Übersicht Anteile abgelehnter statistischer Tests der untersuchten Filtermaterialien

Bezeichnung	Aufnahmen	Anteil signifikanter p-Werte in %		
		NV	LNV	Weibull
MR70	25	20,0	80,0	56,0
MR70/nanoAl ₂ O ₃	5	0,0	100,0	20,0
quickohm	6	66,7	100,0	66,7
CT3000/CT9/T60-64	25	56,0	100,0	56,0
NO 625	6	16,7	100,0	16,7
Al ₂ O ₃	17	58,8	100,0	58,8
Spinell	7	85,7	100,0	42,9
Mullit	3	100,0	100,0	66,7
TiO ₂	9	77,8	100,0	33,3
Al ₂ O ₃ -C _s	6	100,0	100,0	83,3
Al ₂ O ₃ -C _m	6	16,7	100,0	16,7
Al ₂ O ₃ -C _r	7	71,4	100,0	57,1
AC95-5	11	72,7	100,0	81,8
Si-Wafer	18	27,8	83,3	100,0
ALD-Si-Wafer	9	100,0	100,0	88,9

YOU schlägt einen alternativen Weg vor, indem er statt Höhen- bzw. Rauheitsprofilen die Methoden der Fraktalgeometrie auf seine Modelle anwendet [342]. Dazu werden Rauheitskenngrößen benötigt, die beispielsweise über AFM-Aufnahmen berechnet werden können.

4.1.3 Rauheitskenngrößen der AFM-Scans

Wie BIGERELLE et al. angeben, sind Rauheitskenngrößen realer Oberflächen nicht skaleninvariant, sondern ändern sich mit der Scan-Größe [384]. Interessanterweise werden in der Literatur oft sehr variable Scan-Größen von wenigen *nm* bis hin zum dreistelligen μm -Bereich angegeben oder gar keine Angaben gemacht. Inwiefern man solche Ergebnisse interpretieren oder vergleichen sollte ist fraglich: Ausgehend vom Prozess der Metallschmelzefiltration können ganz unterschiedlich große Partikel sowie Agglomerate durch die genannten Transportmechanismen an die Filteroberfläche bewegt werden, wodurch die tatsächlichen Kontaktbereiche der verschiedenen Partikel/Agglomerate größer oder kleiner als die in Kapitel 4.1.1 ermittelten sind. Durch die Skalenvarianz der Rauheitskenngrößen ist es damit unmöglich Rauheit direkt mit Haftkraft und deren Phänomenen zu korrelieren. Interessant ist deshalb, ob die Filteroberflächen selbstähnliche Rauheits-Eigenschaften aufweisen und so vereinfacht beschrieben werden können. Aus rein mathematischer Sicht beschreibt Selbstähnlichkeit, dass die globale Struktur eines Objekts auch in ihren Teilen enthalten ist. Selbstähnlichkeit ist aber auch in der Zerkleinerungstechnik bekannt, wobei die Bewertung ob es sich um selbstähnliches Bruchverhalten handelt zumeist subjektiv erfolgt. Eine Übertragung in den mathematischen Bereich erfolgte in diesem Fachgebiet bislang nicht, jedoch gibt KLICHOWICZ [385] eine gute Übersicht zur Thematik, welche prinzipiell auch auf das Gebiet der Rauheitscharakterisierung übertragbar

ist. Eine Prüfung der Rauheitskenngrößen bezüglich selbstähnlicher Eigenschaften im Sinne der Zerkleinerungstechnik (d. h. Vergleich der normierten Verteilungen vor und nach dem Prozess) ist bisher nicht untersucht worden, allein aus der Tatsache heraus, dass die Rauheitswerte nicht als verteilte Größen angegeben werden. Wenn überhaupt, wird auf die Fraktalgeometrie und den sogenannten HURST-Parameter zurückgegriffen, mit welchem es möglich ist, selbstähnliche Oberflächen über eine Potenzfunktion größenskalig zu korrelieren (Details siehe Anhang). Erste Ergebnisse für Keramikschaumfilter für Stahlschmelzefiltration sind in einer studentischen Arbeit zu finden, wobei 3D-gedruckte Filter untersucht wurden [386]. Hier konnte für verschiedene Rauheitskenngrößen nachgewiesen werden, dass diese bezogen auf die Scanlänge einer Potenzfunktion entsprechen. Für die über das SCHWARZWALDER-Verfahren hergestellten Filter ist dieser Zusammenhang, nachfolgend an einem Beispiel gezeigt, jedoch nicht haltbar, wobei die Ursache in den sich stark unterscheidenden Beschichtungsmethoden liegt¹.

Da die Erstellung von AFM-Scans der Filtermaterialoberflächen sehr zeitaufwendig ist, werden die Daten aus Tabelle 4.2 zur Ermittlung der Rauheitskennwerte rms , R_a , R_z und R_{ptv} genutzt und in MatLAB-Routinen eingelesen. Unterschiedliche Längenskalen werden künstlich durch Zerlegung eines Gesamtbildes in Teile unterschiedlicher Größe erzeugt, wobei eine Mindestanzahl Pixel für die kleinsten Fenster nicht zu unterschreiten ist (Abbildung 4.6 links). Außerdem wird mit einer weiteren Routine die künstliche Generierung einer großen Anzahl Einzelwerte durch schrittweises „Entlanggleiten“ auf der Gesamtoberfläche realisiert, um charakteristische peaks in den Verteilungsdichten zu identifizieren (Abbildung 4.6 rechts). Das dazugehörige Diagramm zur ersten MatLAB-Routine (siehe Abbildung 4.6 links) stellt die Abhängigkeit der Rauheitskenngrößen von der Skala dar, hier beispielhaft für den rms . Die verteilten Größen verschieben sich nach links hin zu kleineren Werten, wenn der Scan-Bereich verringert wird. Das ist damit zu begründen, dass die Wahrscheinlichkeit einer hohen peak-to-valley Distanz, d.h. das Zusammentreffen von erhöht liegenden Partikeln und Poren mit kleinerer Scan-Größe vermindert wird. Dieses Vorgehen ist nach oben hin durch den Zeitaufwand bei der AFM-Messung und nach unten durch die Mindest-Pixelzahl begrenzt. Da der R_z per Definition dem Mittel aus fünf Einzelmessstrecken entspricht, sollten die kleinsten Segmente mindestens 16^2 pixel^2 , besser 32^2 pixel^2 , betragen, was mit den gewählten Auflösungen der AFM-Scans realisiert werden konnte. In Abbildung 4.6 rechts ist das zur zweiten MatLAB-Routine gehörige Ergebnishistogramm für verschiedene Segmentgrößen dargestellt. Deutlich sichtbar ist die bimodale normierte Verteilung für große Segmente, welche sich bei kleiner werdenden Segmenten in eine monomodale Verteilung wandelt und zunehmend die Form einer Lognormalverteilung annimmt. Die Bimodalität zeigt zum Einen den deutlichen Unterschied zwischen Bereichen die dicht gepackt sind und Bereichen mit Poren bzw. einzelnen stark erhöhten Partikeln, zum Anderen dass die Poren in ähnlichen Größenverhältnissen liegen, da bei sehr tiefen Poren auch mehrmodalige Verteilungen sichtbar wären.

¹Auf das 3D-Filtergrundgerüst werden die Schichten flammgespritzt, wohingegen - ein zusätzliches Coating außer Acht lassend - die herkömmlichen PU-Schäume in einer Slurry imprägniert und überschüssiges Material abzentrifugiert wird.

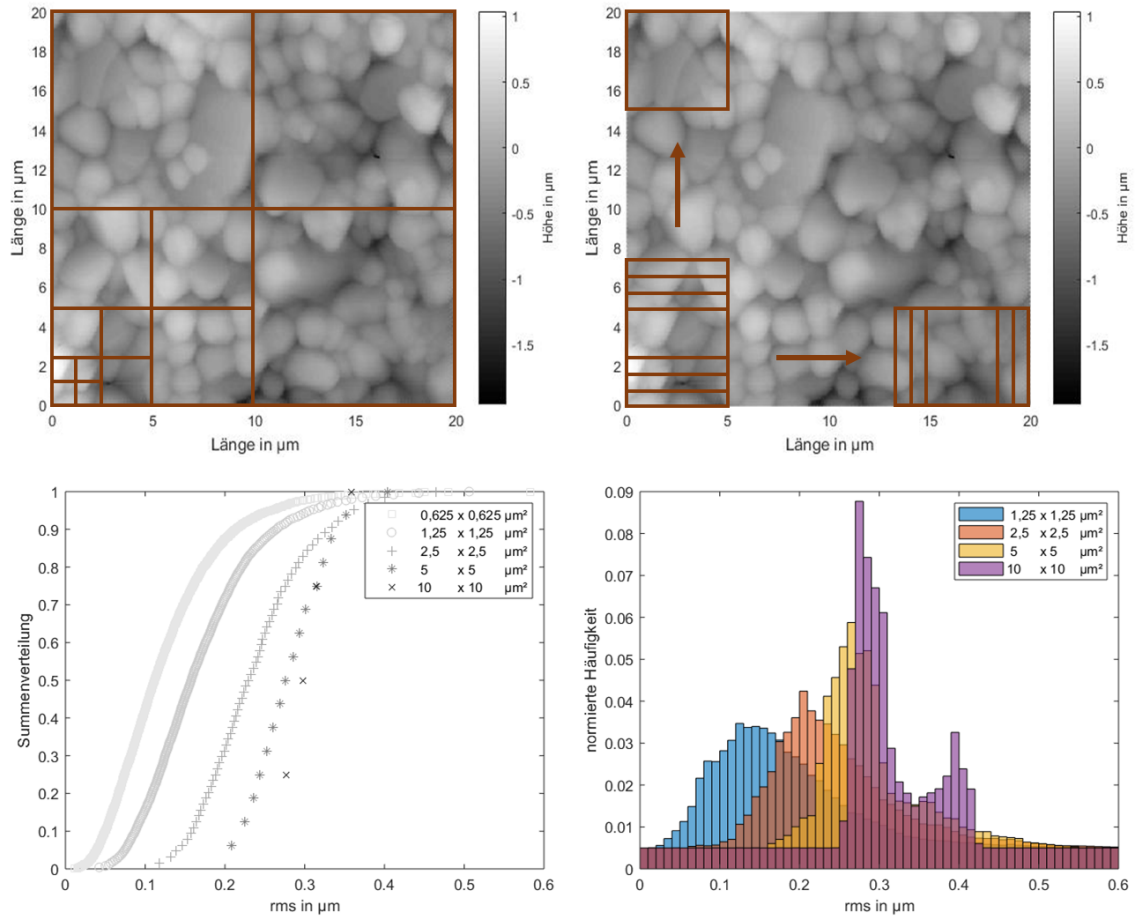


Abbildung 4.6: Schema zur Ermittlung der Rauheitskenngrößen der AFM-Scans via MatLAB-Skript über Aufteilung des Bildes in einzelne Segmente (links) oder gleitendes Segment entlang X- und Y-Achse (rechts) mit Beispielergebnissen der *rms*-Verteilungen von MR70

Am Beispiel von MR70 sei in Abbildung 4.7 gezeigt, wie eine objektivere Bewertung von Rauheitskenngrößen aus AFM-Daten erfolgen kann. Zunächst werden die über MatLAB ermittelten Rauheitskenngrößen als Verteilungen dargestellt, wobei eine genügend hohe Scan-Anzahl (hier 23 Einzelaufnahmen) eine sinnvolle Angabe der Streuung erlaubt. Streuwert ist hier das Konfidenzintervall, welches sich aus Standardabweichung, Wert der t-Verteilung bei einem Signifikanzlevel von 5 % und Zahl der Scans ergibt. Verglichen mit anderen Filterbeschichtungsmaterialien wie Spinell, Rutil oder Mullit sind die Verteilungsbreiten recht niedrig und betragen zwischen 5-9 %. Nur für die größten Scan-Größen, d.h. 20 x 20 µm², sind die Ergebnisse mit denen des Hommel-Testers aus Tabelle 3.2 vergleichbar; bei kleineren Flächen liegen diese Werte niedriger. Die Kenngröße R_{ptv} ist dagegen bei allen untersuchten Flächengrößen kleiner, was auch bei anderen Filtermaterialien beobachtet wird. Dies wurde bereits an anderen Alumina-Proben der ersten SFB-Förderperiode beschrieben [291] und ist auf die Materialien, aber auch die unterschiedlichen Verfahren -Tastschnitt auf einer Geraden und Rastern einer zusammenhängenden Fläche- zurückzuführen.

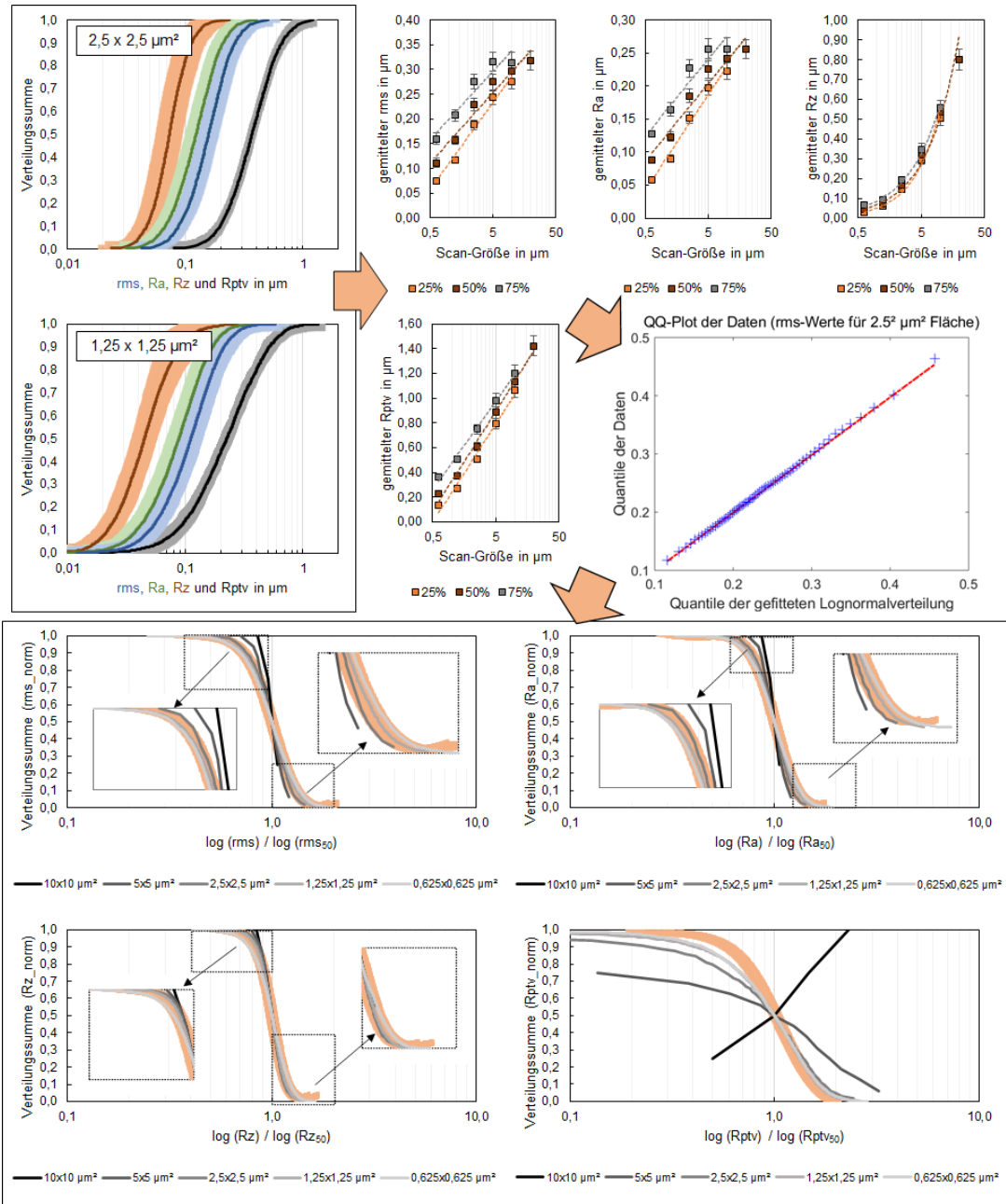


Abbildung 4.7: links: gemittelte Verteilungen mit Konfidenzintervallen von 23 Scans auf MR70 für zwei Segmentgrößen unterschiedlicher Rauheitskennwerte; oben rechts: Auftragung der ersten drei Quartile im halblogarithmischen Netz mit lognormaler Trendlinie bzw. Potenzfunktion für R_z , unten: logarithmisch normierte Verteilungen der Rauheitskennwerte zur Bestimmung von Selbstähnlichkeit

Bei allen untersuchten Filtermaterialien werden die Verteilungen mit zunehmender Bildgröße enger, da vor allem -verfahrenstechnisch gesprochen- die Feianteile wegfallen. Um je nach Fall schnell für verschieden große Kontaktbereiche (also unterschiedlich große Partikel/Agglomerate) einen Rauheitskennwert angeben zu können, würde obige Herangehensweise über den HURST-Parameter angewandt werden,

was aber eine gute Übereinstimmung der Daten mit der gefitteten Potenzfunktion erfordert. Dies konnte in keinem der untersuchten Proben für R_{ptv} , R_a und rms bestätigt werden, stattdessen lassen sich diese Kenngrößen mit Lognormalfunktionen verknüpfen, wobei sich allerdings für größere Skalen höhere Residuen ergeben. Ausschließlich bei MR70 und AC95-5 kann R_z über eine Potenzfunktion besser gefittet werden (höheres Bestimmtheitsmaß), bei anderen Filteroberflächen wurde auch hier die Beschreibung über eine Lognormalfunktion gewählt. Die in Abbildung 4.7 gezeigten Verläufe der gemittelten vier Kenngrößen zeigen die ersten drei Quartile der Verteilung, welche sich in ihren Anstiegen unterscheiden: Das erste Quartil (25 %) nähert sich an das zweite Quartil an, was ein qualitatives Indiz für obige Aussage der enger werdenden Verteilungen aufgrund fehlender Feianteile ist. Die in der Zerkleinerungstechnik genutzte Normierungsgröße bei der Bewertung selbstähnlichen Verhaltens ist standardmäßig der Medianwert der Verteilung, was aber willkürlich erscheint, da oft nicht angegeben wurde, ob die Daten normalverteilt sind. Beispielsweise wäre die Normierungsgröße bei einer WEIBULL-Verteilung nicht der x_{50} , sondern der $x_{63,2}$.

Die ermittelten Verteilungen der Rauheitskenngrößen aller Filtermaterialien wurden deshalb mittels χ^2 -Test auf Normal-, Lognormal- sowie WEIBULL-Verteilung getestet. Bei nahezu allen Oberflächen zeigen sich signifikante Ergebnisse für Normal- und WEIBULL-Verteilung, jedoch liegen die p-Werte bei Test auf LNV recht hoch (im gewählten Beispiel MR70 zwischen 0,2606-0,9982), sodass die Daten mittels Quantil-Quantil-Plot auf signifikante Erscheinungen wie schwere Verteilungsschwänze oder Bindungen hin untersucht wurden. Da diese nicht erkennbar sind, erfolgt die Annahme lognormalverteilter Rauheitskenngrößen. Die Daten wurden logarithmiert und auf den logarithmierten Medianwert bezogen. Zur objektiveren Bewertung ob es sich um selbstähnliches Verhalten handelt oder nicht, wurden die Verteilungen mittels elfparametriger rationaler Funktionen gefittet (im Falle von nur vier Segmenten, d.h. vier Datenpunkten, vierparametrig), zu vorgegebenen x-Werten die entsprechenden y-Werte berechnet und diese dann gemittelt. Der Fokus wurde dabei auf einen möglichst präzisen Fit mit Bestimmtheitsmaßen $> 0,99$ gelegt (nicht physikalisch begründet). Auch zeigte sich in allen Fällen eine starke Abweichung bei Bildgrößen von $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ im Vergleich zu den kleineren Scans, weswegen die Mittelung ohne diese größten Scans erfolgte. Als Vertrauensbereich wurde eine Abweichung von $\pm 5 \%$ gewählt; liegen die Verteilungen außerhalb dieses Bereiches kann mit nicht selbstähnlichem Verhalten gerechnet werden.

Es zeigte sich bei allen Proben, dass die Kenngröße R_{ptv} für die relevanten Größenbereiche nicht selbstähnlich ist. Damit ist es nicht möglich, diesen Wert von einem Kontaktbereich bzw. einer Partikelgröße auf eine andere zu skalieren, sodass stets neue AFM-Scans notwendig sind. Im gezeigten Beispiel MR70 zeigen sich für rms und R_a in den oberen und unteren 20 % der normierten Verteilung Abweichungen außerhalb des gewählten Vertrauensbereichs, weshalb auch diese Kenngrößen nur bedingt genutzt werden können. Bei anderen Filtern, beispielsweise AC95-5, TiO_2 oder Spinell weichen die Verteilungen erst im Bereich der oberen/unteren 5 % ab. R_z hingegen kann bei nahezu allen Filtermaterialien als selbstähnlich angesehen werden; bei dem Beispiel mit MR70 sind die Abweichungen im oberen Bereich nur sehr gering. Mullit hingegen weist kein selbstähnliches Verhalten auf, hier waren Tests auf Lo-

gnormalverteilung einiger Kenngrößen signifikant. Auch eine Beschreibung über die WEIBULL-Verteilung war nicht zielführend, die Abweichungen zu groß. Zusammenfassend lässt sich damit zeigen, dass die drei Kenngrößen rms , R_a und R_z mit einer gewissen Irrtumswahrscheinlichkeit prinzipiell geeignet sind, die Proben zu charakterisieren, R_{ptv} jedoch nicht. In der nachfolgenden Tabelle sind Rauheitskennwerte für einen $2,5 \times 2,5 \mu m^2$ Kontaktbereich angegeben (drittes Quartil der Verteilung); die jeweiligen Diagramme zur Skalierung für andere Bereichsgrößen analog zu Abbildung 4.7 sind der SD-Karte zu entnehmen.

Die Rauheitskennwerte der Filtermaterialien unterscheiden sich im benannten Kontaktbereich nicht sonderlich stark voneinander; diese Unterschiede werden erst mit größerem Kontaktbereich sichtbar. Es lässt sich trotzdem festhalten, dass der kohlenstoffgebundene Filter AC95-5, die TiO_2 -Beschichtung sowie NO 625 eher glatt sind, während Mullit- und Al_2O_3 -Beschichtung und MR70 eher rau sind. Interessant ist, dass Abweichungen von selbstähnlichem Verhalten („bedingt“) unabhängig von dieser Zuordnung und damit eher der Herstellungsprozedur geschuldet sind.

Tabelle 4.3: Ergebnisse Bilddatenauswertung der Filtermaterial-Scans bezüglich der Rauheitskenngrößen R_a , R_z und rms ; quantitative Werte beziehen sich auf einen Kontaktbereich von für $2,5^2 \mu m^2$

Bezeichnung	Selbstähnlichkeit			Rauheitswerte in μm		
	R_a	R_z	rms	R_a	R_z	rms
MR70	bedingt	✓	bedingt	0,206	0,185	0,254
MR70/nano Al_2O_3	bedingt	✓	bedingt	0,183	0,151	0,226
CT3000/CT9/T60-64	✓*	✓	✓*	0,174	0,132	0,215
NO625	bedingt	✓	bedingt	0,166	0,128	0,207
Al_2O_3	✓	✓	✓	0,234	0,154	0,290
Spinell	✓*	✓	✓*	0,211	0,200	0,267
Mullit	nein	nein	nein	0,432	0,252	0,543
TiO_2	✓*	✓	✓*	0,191	0,235	0,126
AC95-5	✓	✓	✓	0,101	0,124	0,129

* Die Angabe bezieht sich auf Bildgrößen $< 10^2 \mu m^2$

4.1.4 Zusammenfassung

Die wichtigsten Punkte bezüglich der Rauheitscharakterisierung via AFM sind nachfolgend festgehalten:

- Es gilt möglichst reproduzierbare Daten zu generieren, da berechnete Rauheitskenngrößen in Abhängigkeit der Herstellung bzw. Behandlung der Oberflächen mitunter stark schwanken.
- Es sollten zunächst überschlägig die relevanten Kontaktbereiche ermittelt werden; für morphologisch homogene Oberflächen kann dies über kontaktmechanische Ansätze erfolgen, es zeigt sich bei rauen Oberflächen mitunter aber ein vergrößerter Interaktionsbereich verglichen mit den theoretischen Ergebnissen.

Theoretische Berechnungen liefern Überschlagswerte für eine Penetrationstiefe, die gerade bei weichen Oberflächen berücksichtigt werden sollten.

- Die DERJAGUIN-Approximation gilt nicht für die untersuchten Systeme, da die Kontaktbereiche sehr verstreut liegen können. Entsprechende Haftkraftmodelle entfallen.
- Driftkorrektur, Auflösung und Bildgröße haben einen signifikanten Einfluss auf die Höhen- und Rauheitsprofile.
- Die in der Literatur häufiger angegebenen normalverteilten Höhen- und Rauheitsprofile können bei den Filtermaterialien ebenso wenig bestätigt werden wie lognormal- oder WEIBULL-verteilte z-Werte. Eine Überprüfung kann über statistische Tests erfolgen. Die Charakterisierung rauer Oberflächen über z-Wert-Verteilungen oder Kugelsegmentverteilungen ist nicht sinnvoll.
- Rauheitskenngrößen wie rms , R_a oder R_z sind -im Gegensatz zu R_{ptv} - zur Beschreibung der Filtermaterialoberflächen geeignet, da sie häufig selbstähnliche Eigenschaften aufweisen. Zur Prüfung auf oben genannte Verteilungen bieten sich statistische Tests an, sodass im Anschluss die korrekte normierte Darstellung gewählt wird. Mit einem gewissen Vertrauensbereich kann dann quantitativ bestimmt werden ob die Rauheitskenngrößen selbstähnlich sind. Ein der Fraktaltheorie ähnlicher Ansatz wird zur skaleninvarianten Beschreibung der Kenngrößen genutzt.

4.2 Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergieverteilungen

4.2.1 Kontaktwinkelmessungen auf den Filtermaterialien

Filtermaterialien sowie zu Vergleichszwecken auch ein Si-Wafer wurden über die im Kapitel 3.2.4 beschriebene Methode hydrophobiert und gereinigt. Zusammen mit Teflon und dem über Atomlagenabscheidung beschichteten Wafer (nur partiell hydrophob) wurde, wie in Kapitel 3.2 beschrieben, verfahren; es wurden zwischen 10-30 gemittelte Kontaktwinkel mit dem Gerät G10 über Kreisapproximation gemessen. In Tabelle 4.2.1 sind zunächst Ergebnisse mit den bei VAN OSS-typischen Flüssigkeiten sowie Quecksilber angegeben.

Tabelle 4.4: Gemittelte Kontaktwinkel verschiedener Flüssigkeiten auf den silanierten Filtermaterialien (außer Teflon und ALD Si-Wafer mit Angabe der Konfidenzintervalle (Signifikanzlevel 5 %); DIM: Diiodmethan, EG: Ethylenglykol; $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Tropfen}} = 3\text{ }\mu\text{L}$)

Material	Kontaktwinkel in $^{\circ}$			
	H ₂ O	DIM	EG	Hg
MR70	122,1 \pm 1,6	125,5 \pm 1,2	116,0 \pm 1,7	146,9 \pm 0,8
MR70/nanoAl ₂ O ₃	111,8 \pm 2,2	97,9 \pm 0,8	86,9 \pm 1,7	140,6 \pm 1,5
T60-64	131,0 \pm 2,1	106,8 \pm 2,6	118,1 \pm 2,1	140,3 \pm 2,1
CT3000/CT9/T60-64	106,0 \pm 2,3	101,9 \pm 1,4	97,8 \pm 1,4	141,0 \pm 1,6
NO 625	109,5 \pm 5,3	95,4 \pm 2,4	95,9 \pm 1,8	141,2 \pm 1,1
Al ₂ O ₃	119,9 \pm 2,6	104,6 \pm 3,0	101,1 \pm 2,5	144,2 \pm 0,5
Spinell	129,8 \pm 1,5	107,9 \pm 1,9	124,1 \pm 1,9	136,2 \pm 1,1
Mullit	133,3 \pm 1,1	110,7 \pm 2,1	121,5 \pm 2,6	145,2 \pm 0,8
TiO ₂	111,4 \pm 2,6	94,7 \pm 1,6	90,4 \pm 1,3	139,9 \pm 0,6
Al ₂ O ₃ -C _m	131,1 \pm 0,8	123,3 \pm 2,2	88,0 \pm 4,0	143,9 \pm 0,6
Al ₂ O ₃ -C _r	132,0 \pm 0,9	118,5 \pm 2,4	55,3 \pm 2,8	146,9 \pm 1,2
AC95-5	125,7 \pm 1,6	103,5 \pm 3,1	119,7 \pm 3,7	146,8 \pm 1,3
Si-Wafer	102,7 \pm 0,8	93,6 \pm 1,0	86,5 \pm 1,0	137,7 \pm 0,4
PTFE	92,7 \pm 1,3	72,9 \pm 0,8	74,2 \pm 1,6	121,9 \pm 4,7
ALD Si-Wafer	72,6 \pm 2,1	51,1 \pm 1,5	59,2 \pm 2,1	128,7 \pm 0,5

Zunächst lässt sich sagen, dass die Streuung der Daten (hier gemeint sind die Konfidenzintervalle) recht gering ist. Die gemessenen Quecksilber-Kontaktwinkel liegen mit Ausnahme der sehr glatten Oberflächen im Bereich $\theta \approx 140^{\circ}$ wobei ein leichter Anstieg des Kontaktwinkels mit zunehmender Rauheit (Tabelle 4.3) zu verzeichnen ist (wobei allerdings die Bestimmtheitsmaße für einen einfachen Zusammenhang relativ niedrig liegen, siehe Tabelle 7.12). Der Silanisierungserfolg kann anhand der Kontaktwinkel für Wasser bestätigt werden, die ursprünglich hydrophilen/partiell hydrophoben Oberflächen weisen nach der Behandlung Kontaktwinkel von über 100° auf. Ausgenommen davon sind die über Atomlagenabscheidung mit Alumina beschich-

teten Wafer; diese wurden nicht silanisiert. Die Kontaktwinkel der Filtermaterialien liegen im Bereich der unter prozesstechnisch relevanten Temperaturen von Aluminium auf Aluminiumoxid (Tabelle 2.6) gemessenen Winkeln. Der eigentliche Kontaktwinkel auf sehr glatten, mit Dynasilan F8261 beschichteten Oberflächen liegt laut Literatur bei 105° . Auch hier scheinen die Kontaktwinkel mit höherer Rauheit leicht anzusteigen, allerdings streuen die Daten recht stark (siehe Tabelle 7.12). Ein einfacher Zusammenhang zwischen Rauheitskenngrößen und Kontaktwinkel konnte nicht ermittelt werden. Dies liegt zum Einen an der Messmethodik bzw. der Kameraauflösung selbst, welche die durch Rauheit am Dreiphasenkontakt entstehende Abweichung nur partiell erfassen kann.

Andererseits treten zum Teil sichtbare Gaseinschlüsse bei den rauen Materialien auf (Abbildung 4.8); diese Luftpolster erhöhen laut CASSIE-BAXTER den Kontaktwinkel merklich. Als experimentelle Beobachtung festzuhalten ist jedoch ein größtenteils nicht reproduzierbares Auftreten dieser mikroskopisch sichtbaren Blasen. In tiefen Poren und länglichen Rissen bilden sich bei jeder Neubenetzung mit Messflüssigkeit gepinnte Mikroblasen aus, die allerdings in Größe und Form schwanken. Zuvor gasgefüllte Poren werden bei der nächsten Immersion mit der Flüssigkeit benetzt oder der umgekehrte Fall tritt ein. Es ist daher momentan nicht möglich das Auftreten dieser mikroskopischen Blasen präzise vorherzusagen. Auf noch kleinerer Skala können Nanoblasen detektiert werden, welche in Rauheiten und kleineren Poren anzutreffen sind. Si-Wafer und ALD Si-Wafer weisen hingegen keine mikroskopisch sichtbaren Blasen auf, was an deren sehr glatten Oberflächen liegt.

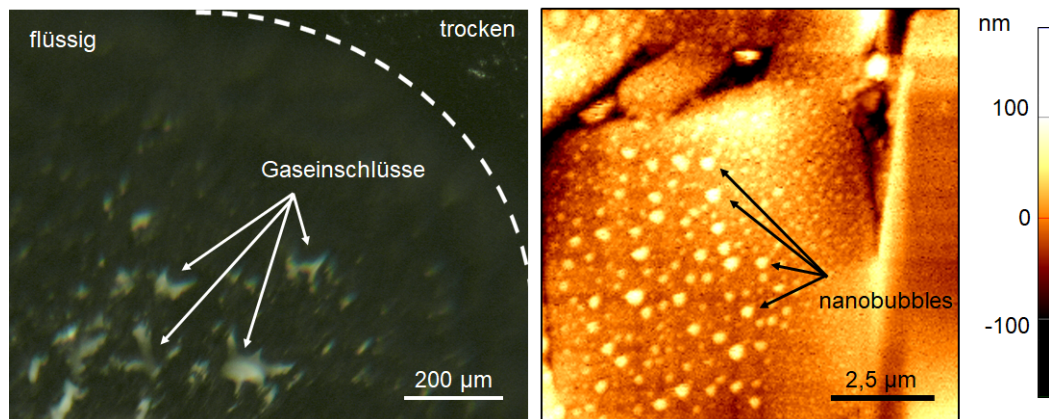


Abbildung 4.8: links: Mikroskopisch sichtbare, stark gepinnte Blasen auf MR70 benetzt mit Wasser; rechts: Nanoblasen in Poren und auf kleinen Rauheiten bei „mikroskopisch benetzten“ Oberflächenparts beschichteter Aluminiumoxidoberflächen

4.2.2 Oberflächenenergie - Komponentenansätze

Wie aus der Literatur hervorgeht, sollten Oberflächenenergien von Feststoffen nur auf chemisch und morphologisch idealen Oberflächen bestimmt werden. Trotzdem finden sich Veröffentlichungen, welche Oberflächenenergien auch auf rauen Oberflächen bestimmt haben, z.B. [20]. In diesem Kapitel werden daher die Oberflächen-

energien nahezu glatter (beschichteter) Oberflächen, aber auch rauer beschichteter Oberflächen berechnet und verglichen, um ein Gefühl für den Einfluss der Rauheit und damit einhergehender zusätzlicher Effekte zu erhalten. Die Bestimmung der Oberflächenenergie der Materialien erfolgt normalerweise mit den mittleren Kontaktwinkeln. Um die Höhe der Abweichungen aufgrund unterschiedlicher Stoffdaten abschätzen zu können, wurden für den Si-Wafer, die ALD-beschichteten Wafer sowie auch MR70 die jeweiligen Oberflächenenergien nach dem OWRK-Modell ermittelt, wobei die polaren und dispersen Stoffwerte aus Tabelle 2.5 genutzt wurden. Hier unterscheiden sich zunächst nur die jeweiligen Anteile der dispersen und polaren Komponenten, Elektronendonator- und -akzeptoranteile bleiben beim OWRK-Modell unberücksichtigt. Es zeigten sich signifikante Unterschiede, je nachdem welcher Stoffdatensatz verwendet wird: Für den ALD Si-Wafer ergibt sich für die Oberflächenenergie mit den Daten von VAN OSS ein Wert von $\gamma_{sv}^{total} = 36,7 \text{ mN/m}$, mit den Daten von BALKENENDE $\gamma_{sv}^{total} = 31,4 \text{ mN/m}$ und mit den Daten von JAŃCZUK $\gamma_{sv}^{total} = 35,4 \text{ mN/m}$. Damit weichen die Ergebnisse, nur aufgrund unterschiedlicher Stoffdaten, um bis zu 17 % voneinander ab. Ähnlich verhält es sich auch mit den hydrophoben Materialien, siehe Tabelle 4.5.

Tabelle 4.5: Vergleich Oberflächenenergie bei verschiedenen Stoffdaten, γ in mN/m

Material	VAN OSS			BALKENENDE			JAŃCZUK		
	γ_{sv}^{total}	γ_{sv}^p	γ_{sv}^d	γ_{sv}^{total}	γ_{sv}^p	γ_{sv}^d	γ_{sv}^{total}	γ_{sv}^p	γ_{sv}^d
MR70	4,1	2,0	2,1	4,4	4,0	0,4	4,0	2,2	1,8
Si-Wafer	14,2	3,2	11,0	12,3	4,7	7,6	13,8	3,6	10,2
ALD Si-Wafer	36,7	7,8	28,9	31,4	16,2	15,2	35,4	8,9	26,5

Neben den Unterschieden zwischen polaren und dispersen Anteilen, soll nun auch der Einfluss von LEWIS-Säure- und -Base-Anteil mithilfe der Stoffdaten von VAN OSS und LEE (siehe Tabelle 2.5) untersucht werden. Mit dem Datensatz von VAN OSS ergibt sich für den ALD Si-Wafer $\gamma_{sv}^{total} = 33,3 \text{ mN/m}$, mit dem Datensatz von LEE $\gamma_{sv}^{total} = 33,0 \text{ mN/m}$, wobei der Elektronenakzeptor-Anteil in beiden Fällen null bzw. nahezu null ist. Dies bestätigt die Beobachtungen von BERG (siehe Kapitel 2.3.2). Die Abweichung beider Berechnungen beträgt 1 %. Bei den hydrophoben Oberflächen Si-Wafer und MR70 liegen die Abweichungen noch niedriger unter 0,5 % (Si-Wafer: VAN OSS-Daten $\gamma_{sv}^{total} = 13,8 \text{ mN/m}$, LEE-Daten $\gamma_{sv}^{total} = 13,8 \text{ mN/m}$; MR70: VAN OSS-Daten $\gamma_{sv}^{total} = 3,7 \text{ mN/m}$, LEE-Daten $\gamma_{sv}^{total} = 3,7 \text{ mN/m}$). Es lässt sich demnach sagen, dass die Angabe unterschiedlicher Elektronenakzeptor- und -donatoranteile einen vergleichsweise geringen Einfluss auf die Oberflächenenergie hat.

Neben den Unterschieden durch verschiedene Angaben der Stoffdaten, ist eine weitere Fehlergröße die Schwankung der gemessenen Kontaktwinkel. Einflussfaktoren sind beispielsweise Inhomogenitäten der Probe (Rauheit, chemische Inhomogenität), ein noch nicht erreichtes Gleichgewicht des Dreiphasenkontakts und systematische Fehler der Messmethode (Belichtung, manuelles Aufsetzen der Tropfen). In der Regel werden die gemittelten Kontaktwinkel im besten Fall mit Konfidenzintervall angegeben, was aber nicht die vollständige Variationsbreite der Ergebnisse widerspiegelt. Dies gelingt nur, indem man alle Kontaktwinkelkombinationen berechnet, bei drei Flüssigkeiten mit jeweils 25 Kontaktwinkeln wären dies 15625 Werte

der Oberflächenenergie. Die Berechnung erfolgte über eine MatLAB-Routine; aufgrund der Kontaktwinkel-Schwankungen ergibt sich auch hier eine Verteilung. Die Ergebnisse der drei zuvor untersuchten Proben ALD Si-Wafer, hydrophober Si-Wafer und MR70 sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Zu sehen ist, dass die raue Oberfläche vergleichsweise die breitesten Verteilungen aufweist ($\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$ am höchsten), was der morphologischen Inhomogenität geschuldet ist. Aber auch Si-Wafer und ALD Si-Wafer zeigen verteilte Oberflächenenergien. In allen Fällen gibt es große Unterschiede zwischen dem Modell von WU, welches harmonische Mittelwerte verwendet, und den Modellen von VAN OSS und OWRK, welche geometrische Mittel nutzen (Vergleich Kapitel 2.3). Oberflächenenergieverteilungen mit dem Modell von GOOD liegen zwischen den anderen (wobei diese Ergebnisse vergleichbar mit den Ergebnissen von WU bei MR70 sind); hier wird allerdings eine Kombination aus geometrischem und harmonischem Mittel genutzt. Bezogen auf die Medianwerte liegen die Abweichungen bei Verwendung unterschiedlicher Komponentenansätze bei bis zu 109 % für MR70, 45 % beim Si-Wafer und 12 % beim ALD Si-Wafer, was als signifikante Abweichung eingestuft werden kann. Das Ergebnis der Feststoffoberflächenenergie ist also stark vom gewählten Modell abhängig, wobei VAN OSS- und OWRK-Oberflächenenergien noch relativ ähnlich sind (Abweichungen liegen hier bei 9 % für MR70, 4 % für den Si-Wafer und ALD Si-Wafer). Interessant ist auch, dass sich die Medianwerte der Oberflächenenergieverteilungen von den aus gemittelten Daten bestimmten Oberflächenenergien (Tabelle 4.5) etwas unterscheiden, was bedeutet dass die Kontaktwinkeldaten leicht links- bzw. rechtsschief sind.

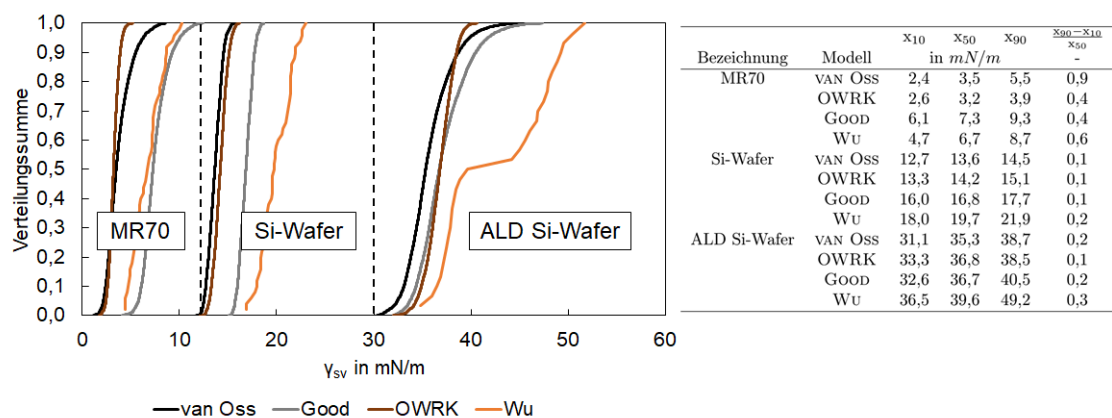


Abbildung 4.9: links: Verteilungen nach OWRK-, VAN OSS-, GOOD- und WU-Modell für ALD Si-Wafer (hydrophil, glatt), Si-Wafer (hydrophob, glatt) und MR70 (hydrophob,rau); rechts: Quantile und Breitenparameter der jeweiligen Proben und Modellansätze

Abschließend lässt sich also sagen, dass - unabhängig von möglichen Problemen aufgrund von Inhomogenität und Messmethode - bei den Komponentenansätzen mitunter sehr verschiedene Ergebnisse erzielt werden, wodurch eine exakte Beschreibung der Oberflächenenergie der untersuchten Materialien erschwert wird.

Der Vollständigkeit halber wird zur weiteren Bewertung mit dem Ansatz von HOEK bzw. FRITZSCHE (siehe Kapitel 2.4.5) die Kraft der kurzreichweitig hydrophoben Wechselwirkung (auch als polare Wechselwirkung bezeichnet) mittels gemittelter

Werte der Komponentenansätze berechnet. Für Kugel-Platte ergibt sich

$$F_{\text{Kugel-Platte}}^{\text{AB}} = -2\pi R \Delta G_{\text{L}_0}^{\text{AB}} e^{\frac{L_0-L}{\lambda}} \quad (4.1)$$

wobei für den einfachen Fall gleicher Feststoffmaterialien i mit Wasser für den VAN OSS-Ansatz

$$\Delta G_{\text{L}_0}^{\text{AB}} = -2\gamma_{\text{iw}}^{\text{AB}} = -4 \left(\sqrt{\gamma_{\text{i}}^+ \gamma_{\text{i}}^-} + \sqrt{\gamma_{\text{w}}^+ \gamma_{\text{w}}^-} - \sqrt{\gamma_{\text{i}}^+ \gamma_{\text{w}}^-} - \sqrt{\gamma_{\text{w}}^+ \gamma_{\text{i}}^-} \right) \quad (4.2)$$

gilt. Für den OWRK-Ansatz ergibt sich für den polaren Teil

$$\Delta G_{\text{L}_0}^{\text{AB}} = -2\gamma_{\text{iw}}^{\text{p}} = -2 \left(\sqrt{\gamma_{\text{i}}^{\text{p}}} - \sqrt{\gamma_{\text{w}}^{\text{p}}} \right)^2 \quad (4.3)$$

Die Abklinglänge λ wird in der Literatur mit Werten zwischen $0,2 \text{ nm}$ bis $1,0 \text{ nm}$ angegeben, wobei VAN OSS $0,6 \text{ nm}$ vorschlägt. Im Anhang sind abstandsabhängige polare Kräfte für verschiedene Partikelradien, Wechselwirkungsenergien und Abklinglängen angegeben, wobei ein signifikanter Einfluss dieser Parameter zu beobachten ist. Für die zuvor beschriebenen hydrophoben Proben MR70 und Si-Wafer sowie dem hydrophilen ALD Si-Wafer sind die Kraftverläufe für die unterschiedlichen Ergebnisse der polaren Komponenten in Abbildung 4.10 (nicht eingerahmte Diagramme) dargestellt, wobei $\lambda = 0,6 \text{ nm}$ und $R = 25 \text{ }\mu\text{m}$ angenommen wurde (ideal glatte Oberflächen). Bei den hydrophoben Proben ist die Verwendung unterschiedlicher Stoffdaten und damit variierender Oberflächenenergieanteile ausgenommen vom BALKENENDE-Datensatz nicht signifikant (MR70: 2 % Abweichung; Si-Wafer: 4 % Abweichung). Trotz der oben aufgeführten Unterschiede der polaren Anteile der Feststoff- Oberflächenenergie unterscheiden sich die Wechselwirkungsenergien mit Wasser wenig (Beispiel MR70: $-64,6 \text{ mN/m}$ VAN OSS-Modell; $-65,6 \text{ mN/m}$ OWRK-VAN OSS und $-64,0 \text{ mN/m}$ OWRK-JAŃCZUK). Die hier ermittelten Wechselwirkungsenergien der glatten sowie rauen beschichteten Oberflächen liegen deutlich unter dem Wert von FRITZSCHE [20]. Dass die polare Kraft mit den Ergebnissen des BALKENENDE-Datensatzes vergleichsweise niedriger ist, ist zum Einen auf den dort deutlich höher angegebenen Wert des polaren Anteils des Feststoffs zurückzuführen, da Diiodmethan als recht polare Flüssigkeit eingestuft wird (siehe Tabelle 2.5) und zum anderen auf den etwas niedrigeren polaren Anteils des Wassers. Beim hydrophileren und damit auch polareren ALD Si-Wafer sind stoffdatenspezifische Unterschiede signifikant; die Kraft selbst ist weniger attraktiv als bei den hydrophoben Proben. Demnach führen auch hier verschiedene Komponentenansätze sowie variierende Stoffdatensätze zu unterschiedlichen Ergebnissen.

Bislang wurden ideale Oberflächen betrachtet; für MR70 wurden mit dem Datensatz von VAN OSS nach dem Modell von FRITZSCHE (Gleichungen 4.1-4.3) die polaren Kräfte als Funktion des charakteristischen Rauheitsparameters berechnet (Abbildung 4.10 unten rechts), da die prozesstechnisch relevanten Filteroberflächen rau sind. Konstante Parameter bei der Berechnung sind $\lambda = 0,6 \text{ nm}$ und $R = 25 \text{ }\mu\text{m}$ sowie eine Rauheits-Eintauchtiefe von 20° bei variierendem Rauheitsradius. Auch wenn die Unterschiede der Kraft zunächst groß wirken, liegen die Kräfte bereits bei der kleinsten Rauheit ($r = 30 \text{ nm}$, d.h. $h \approx 1,8 \text{ nm}$) im zweistelligen piko-NEWTON-Bereich und sind damit nicht mehr von Bedeutung.

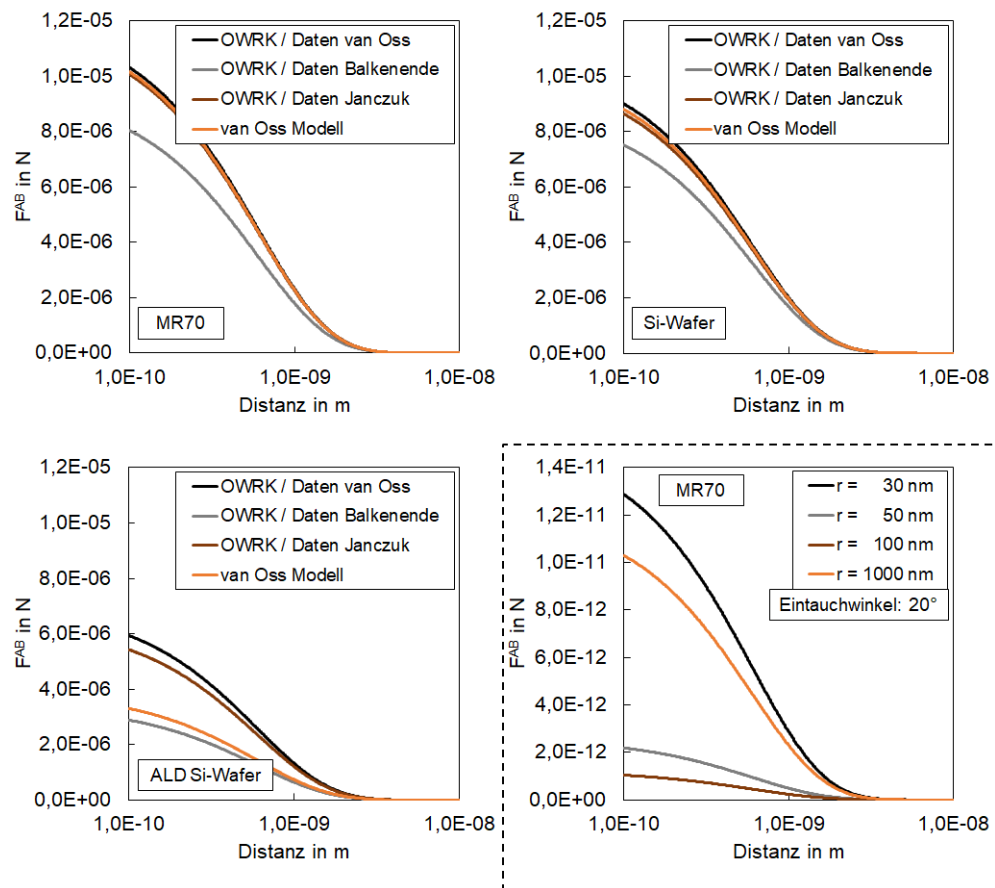


Abbildung 4.10: kurzreichweitig hydrophobe/polare Kraft (kein Vorzeichen) in Abhängigkeit des Abstands sowie ermittelter Oberflächenenergiekomponenten unterschiedlicher Stoffdaten für MR70, Si-Wafer und ALD Si-Wafer für ideale Oberflächen bzw. im Falle einer rauen Oberfläche mit VAN OSS-Daten für MR70 (eingehamtes Diagramm)

4.2.3 Oberflächenenergie - Equation of State

Der zweite Ansatz zur Berechnung der Oberflächenenergie ist die Zustandsgleichung nach NEUMANN. Hier werden deutlich mehr als drei Flüssigkeiten zur Charakterisierung der Feststoffmaterialien genutzt, wobei oft auf Naphtalinverbindungen, n-Alkane oder Flüssigkeiten mit großvolumigen Molekülen zurückgegriffen wird [147]. Für einige relevante Materialien wurden daher Kontaktwinkel mit vier n-Alkanen bestimmt, siehe Tabelle 4.6. Wie nicht anders zu erwarten, steigt der gemessene Kontaktwinkel mit größer werdender Kettenlänge an, da auch γ_{lv} steigt (Tabelle 3.3). Der ALD Si-Wafer wird in dieser Tabelle nicht mit aufgeführt, da Octan-, Decan und Undecan-Tropfen spreiten (Kontaktwinkel mit n-Dodecan: $\theta = 54,5^\circ \pm 3,2^\circ$). In Abbildung 4.11 sind, ähnlich wie beim Komponentenansatz, die Oberflächenenergieverteilungen aufgeführt. Dabei wurden die Alkan- sowie die aus Tabelle 4.4 stammenden Datensätze verwendet.

Tabelle 4.6: gemittelte Kontaktwinkel verschiedener Alkane auf den silanisierten Filtermaterialien mit Angabe der Konfidenzintervalle (Signifikanzlevel 5 %); $T = 21\text{ }^{\circ}\text{C}$; $V_{\text{Tropfen}} = 3\text{ }\mu\text{L}$

Material	Kontaktwinkel in $^{\circ}$			
	n-Octan	n-Decan	n-Undecan	n-Dodecan
MR70	$54,2 \pm 1,9$	$80,0 \pm 1,2$	$83,2 \pm 1,2$	$84,6 \pm 1,1$
MR70/nanoAl ₂ O ₂	$58,7 \pm 1,8$	$63,1 \pm 1,2$	$67,6 \pm 1,3$	$70,7 \pm 1,2$
Si-Wafer	$59,1 \pm 1,2$	$59,3 \pm 1,0$	$63,0 \pm 0,8$	$65,6 \pm 0,9$
PTFE	$14,8 \pm 1,1$	$30,5 \pm 1,4$	$34,6 \pm 1,3$	$37,6 \pm 1,4$

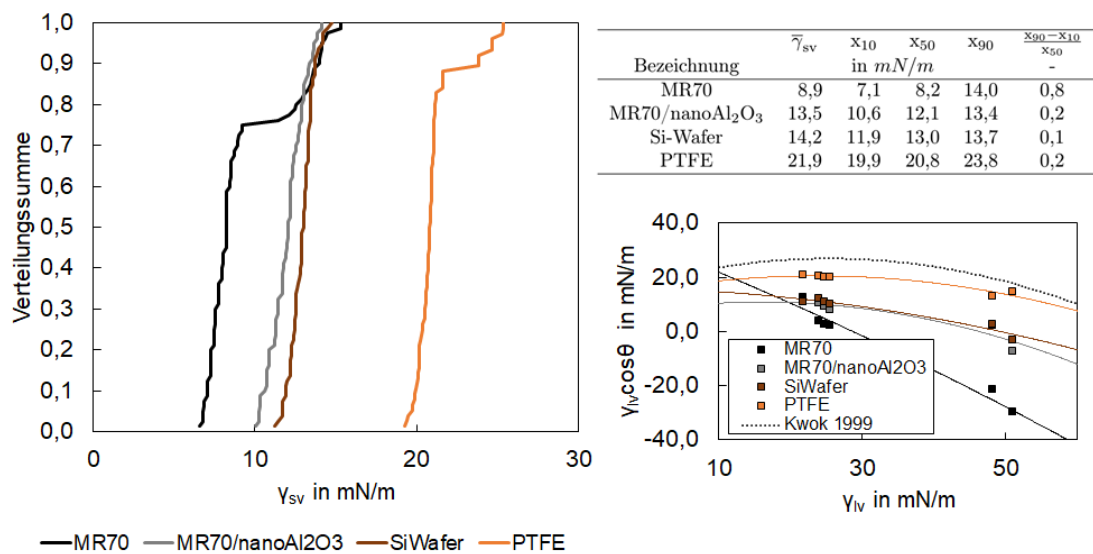


Abbildung 4.11: Oberflächenenergie-Verteilungen verschiedener beschichteter Oberflächen und PTFE mittels Equation of State mit den dazugehörigen Quantilen und Breitenparametern sowie Auftragung im $\gamma_{lv} \cos \theta$ - γ_{lv} -Plot (idealerweise sollten die gekrümmten Trendkurven Parallelverschiebungen von KWOKs Datensatz sein)

Die Schwankungsbreite ist vergleichbar mit derjenigen, welche bei den Komponentenansätzen ermittelt wurde (Abbildung 4.9); die Medianwerte sowie auch die aus gemittelten Kontaktwinkeln bestimmten Oberflächenenergien unterscheiden sich, vor allem bei MR70, merklich von den Ergebnissen der Komponentenansätzen (zum Vergleich MR70/nanoAl₂O₃: $\gamma_{sv} = 10,7\text{ mN/m}$ und PTFE: $\gamma_{sv} = 23,0\text{ mN/m}$ ermittelt nach dem VAN OSS-Modell), jedoch sind die Werte des hydrophoben Si-Wafers den Ergebnissen des VAN OSS-Modells sehr ähnlich. Die Vertreter der Equation of State nutzen oft das $\gamma_{lv} \cos \theta$ - γ_{lv} -Diagramm, mit welchem es möglich ist, die Grundannahme $\gamma_{sl} = f(\gamma_{lv}, \gamma_{sv})$ zu prüfen. Wenn diese gilt und β unabhängig von der Oberflächenenergie ist (siehe Kapitel 2.3 bzw. Gleichung 2.7), würde sich, je nach Oberflächenenergie des Feststoffs, eine Schar parallel verschobener Kurven ergeben; zum Vergleich wurde ein Datensatz von KWOK et al. ebenfalls dargestellt. Zu sehen ist in Abbildung 4.11, dass die Kurvenverläufe bei PTFE, Si-Wafer und MR70/nanoAl₂O₃ dem theoretischen Verlauf bei KWOK zwar ähneln,

aber doch deutliche Abweichungen zu diesem vorhanden sind. Ein extremes Beispiel ist MR70; hier weicht der Kurvenverlauf völlig von der Theorie ab. Die Ursachen können dabei vielfältig sein²: Zunächst ist $\beta = 0,0001247 \text{ mN/m}$ ein gemittelter Wert, der beispielsweise bei TAVANA et al. entsprechend angepasst wurde. Während bei KWOK et al. gute Übereinstimmungen der n-Alkane mit den theoretischen Kurven erzielt wurden, weichen die Ergebnisse bei TAVANA et al. vom Idealfall ab. Langkettige Alkane können ihre CH_2 -Gruppen flexibel ausrichten und γ_{sl} beeinflussen [387]. Da die PTFE-, MR70- und MR70/nanoAl₂O₃-Oberflächen Rauheiten aufweisen, ist mit Pinning-Effekten zu rechnen, wodurch der Grundzusammenhang bei der Equation of State nicht als gegeben angenommen werden kann. Hinzu kommt bei MR70 der in Abbildung 4.8 dargestellte Fall chemischer Inhomogenität durch Lufteinschlüsse, der bei MR70/nanoAl₂O₃ und PTFE lichtmikroskopisch nicht beobachtet werden konnte. Es ist daher zu schlussfolgern, dass Abweichungen bei PTFE und MR70/nanoAl₂O₃ vorrangig durch morphologische Inhomogenität, bei MR70 durch chemische Inhomogenität hervorgerufen werden.

4.2.4 Abschätzen der Hamaker-Konstanten aus der Oberflächenenergie des Feststoffs

Wird die Arbeit $-\frac{A_{\text{H}}}{12\pi L_0^2}$, die verrichtet werden muss um eine Einheitsfläche aufgrund von VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zu trennen, mit der Kohäsionsarbeit $-2\gamma_{\text{s}}$ gleichgesetzt, lässt sich bei bekannter Oberflächenenergie die HAMAKER-Konstante ermitteln:

$$A_{\text{H}} = 24\pi L_0^2 \gamma_{\text{s}} \quad (4.4)$$

Dieser, auch als FOWKES-Gleichung bekannter Ansatz, wird oft zur Abschätzung der HAMAKER-Konstanten verwendet, führt aber bei polaren Systemen zu stark abweichenden Ergebnissen, weshalb der ALD Si-Wafer nicht mit aufgeführt wird. Für die aus dem VAN OSS- und OWRK-Modell erhaltenen dispersen Oberflächenenergien sowie den Ergebnissen des NEUMANN-Ansatzes sind für die oben untersuchten Materialien in Tabelle 4.7 die ermittelten Konstanten angegeben. Wie zu sehen ist, liefert die Equation of State für die wenig polaren Oberflächen die höchsten HAMAKER-Konstanten, da hier keine Trennung in polare und disperse Anteile erfolgt. Die experimentell ermittelte HAMAKER-Konstante weicht zum theoretischen Wert je nach Modell zwischen 3 – 8 % ab, was im Vergleich zu Angaben bei BUTT et al. [178] noch in einem vertretbaren Bereich liegt. Zu sehen ist aber auch, dass für das verwendete Silan eine geringere HAMAKER-Konstante ermittelt wird; bei den rauen hydrophobierten Oberflächen sinkt diese sogar auf ein Zehntel des PTFE-Wertes. Auch wenn in dieser Arbeit die Vereinfachung der Silanschicht zu einer PTFE-Schicht erfolgt (da hier Zugang zu optischen Daten vorhanden ist), sollte trotzdem berücksichtigt werden, dass Dynasylan F8261 PTFE strukturell nur ähnelt.

²KWOK führt als weitere Ursachen Penetration der Flüssigkeit, Schwellen der Feststoffoberfläche, chemische Reaktionen zwischen Feststoff und Flüssigkeit sowie Verunreinigungen der Flüssigkeit auf, welche an dieser Stelle jedoch nicht berücksichtigt werden.

Tabelle 4.7: aus Oberflächenenergien bestimmte HAMAKER-Konstanten nach dem FOWKES-Ansatz; EoS = Equation of State

Material	VAN OSS-Modell	OWRK-Modell (VAN OSS) A_H in $10^{-20} J$	EoS
PTFE-vac-PTFE exp.	4,0	3,7	4,1
PTFE-vac-PTFE theor.	3,8		
Dynasylan-vac-Dynasylan			
Si-Wafer	2,1	2,0	2,6
MR70/nanoAl ₂ O ₃	1,8	2,4	2,5
MR70	0,4	0,4	1,7

4.2.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden für relevante Oberflächen Kontaktwinkeldaten aufgeführt, Oberflächenenergien sowie Kräfte berechnet. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die Schwankungen der über Sessile Drop Messungen ermittelten Kontaktwinkel sind recht niedrig. Ein Hydrophobierungserfolg lässt sich feststellen, wobei ein sehr hoher Kontaktwinkel durch (mitunter mikroskopisch sichtbare) Luftpolster sowie morphologischer Inhomogenität verursacht wird. Quecksilber-Kontaktwinkel unterscheiden sich wenig. Eine einfache Korrelation zwischen Kontaktwinkel und Rauheitsparameter ließ sich im Falle der hydrophoben Filtermaterialien nicht feststellen.
- Bei der Bestimmung von Oberflächenenergien rauer Oberflächen auf der Basis gängiger Modellansätze spielen neben den Rauheiten selbst zusätzlich auftretende Effekte durch Gasvolumina verschiedener Größe (Mikro-/Nanoblasen) eine entscheidende Rolle. Diese chemischen Inhomogenitäten verändern die Oberflächenenergie signifikant und beeinflussen auch die über den FOWKES-Ansatz berechnete HAMAKER-Konstante. Die mithilfe der FOWKES-Gleichung bestimmten HAMAKER-Konstanten des Silans sind geringer als die tatsächliche Konstante für PTFE.
- Werden über Komponenten-Modelle aus den Kontaktwinkeldaten Oberflächenenergien ermittelt, ist die Wahl des Stoffdatensatzes für polare und disperse Anteile ausschlaggebend; die Beeinflussung durch unterschiedliche Elektronendonator- und -akzeptoranteile ist vergleichsweise niedrig. Die Streuung berechneter polarer Kräfte ist bei recht apolaren Oberflächen vergleichsweise niedrig; bei polaren Oberflächen groß.
- Das $\gamma_{lv} \cos \theta$ - γ_{lv} -Diagramm zeigt, dass es bei den glatten sowie auch rauen beschichteten Proben zum idealen Verhalten leichte Abweichungen gibt, jedoch die chemische Inhomogenität durch Luftpolster bei MR70 maßgeblich dazu beiträgt, vom Idealfall abzuweichen. Die aus gemittelten Kontaktwinkeln erhaltenen Resultate der Oberflächenenergie unterscheiden sich mit Ausnahme des Si-Wafers von den Ergebnissen der Komponenten-Ansätze.

- Werden die Daten der Einzelmessungen des Kontaktwinkels der jeweiligen Flüssigkeiten miteinander kombiniert, lassen sich Oberflächenenergieverteilungen erstellen, welche die Schwankung der berechneten Oberflächenenergie durch zufällige und geräte- sowie materialabhängige Einflussgrößen widerspiegeln. Die Verteilungen unterschiedlicher Modelle und Proben sind eng, die Ergebnisse selbst aber stark modellabhängig. Die höchsten Schwankungen treten bei MR70 auf; auch hier liegt die Ursache in chemischer Inhomogenität infolge von Luftpolstern.
- Im Hinblick auf den Prozess der Metallschmelzefiltration sind die real eingesetzten Filteroberflächen unpolar, sehr schlecht benetzend und rau. Es wird aufgrund der oben benannten Effekte abgeraten, Oberflächenenergien zu berechnen bzw. zu nutzen und auch polare/kurzreichweitig hydrophobe Kräfte zu berechnen, da die Eindeutigkeit der Ergebnisse nicht garantiert ist. Ein anderer Ansatz ist die Einbeziehung von Luftschichten bei der Berechnung von VAN DER WAALS-Kräften (siehe Kapitel 5.3).

4.3 Ergebnisse Kraftspektroskopie

In den nachfolgenden Kapiteln sind die Ergebnisse der kraftspektroskopischen Untersuchungen im Raumtemperaturmodell dargestellt. Der Abschnitt soll auf die Ergebnisse von FRITZSCHE [20] aufbauen, diese zum Teil ergänzen sowie auch neue Filterdesigns hinsichtlich der Wechselwirkungen betrachten. Die Darstellung der Haftkraftverteilungen erfolgt dabei ohne Vorzeichen, auch wenn der Autorin bewusst ist, dass attraktive Kräfte in der Literatur mit negativem Vorzeichen versehen sind. Diese Darstellung wurde gewählt, um die Daten mit bekannten Verteilungsfunktionen zu vergleichen.

4.3.1 Experimentelle Ergebnisse - Einflussfaktoren Benetzbarkeit, Rauheit und Gasübersättigung

Für die in Kapitel 3 aufgeführten Filtermaterialien wurden Haftkräfte unter Variation der **Benetzungseigenschaften** mittels RTAFM ermittelt, wobei exemplarisch die Ergebnisse der TiO₂-Filterbeschichtung für die Aluminium- und Al₂O₃-C_r für die Stahlschmelzefiltration in Abbildung 4.12 dargestellt werden. Als Modellinklusion wurden in allen Fällen raue Aluminiumoxidpartikel verwendet. Die Messung erfolgt in Form eines 2D-Mappings, das heißt dass in einem vordefinierten Feld ($20^2 \mu\text{m}^2$) eine vorgegebene Anzahl an Kraftabstandskurven aufgenommen wird (z. B. 16 x 16) und dies an verschiedenen Stellen der Probe wiederholt wird. Die Haftkräfte wurden auf den Partikelradius normiert, so lässt sich eine bessere Vergleichbarkeit erzielen. Die Haftkräfte liegen als Verteilung vor, da wie im Kapitel 4.1.3 erläutert, auch die interagierenden Oberflächen unterschiedliche Rauheiten aufweisen. Verteilungen aller untersuchter Filtermaterialien, Parameter der Verteilungs-Fits sowie charakteristische Kenngrößen der experimentellen Verteilungen sind dem Anhang zu entnehmen. Einige der hier gezeigten Verteilungen entsprechen bereits veröffentlichten Datensätzen [85, 126, 381, 382, 388, 389].

Es zeigt sich in der Abbildung 4.12 eine starke Abhängigkeit der Haftkraft vom Benetzungsverhalten, was bei FRITZSCHE [20] und HEUZEROTH [371] anhand eines Beispiels mit kommerziell erhältlichem Al₂O₃ bereits dargestellt werden konnte. Dies kann neben den hier gezeigten Haftkräften zwischen Partikel und Filteroberfläche für Partikel-Partikel-Wechselwirkungen ebenfalls nachgewiesen werden [306]. Dabei weisen zwei gut benetzende Keramikoberflächen kleinere Kräfte auf als eine gut benetzende und eine hydrophobe Oberfläche. Die größten Haftkräfte werden bei zwei hydrophoben Oberflächen gemessen, wobei die Unterscheidung der Gesamtkurve in „kein Snap In“ und „Snap In“, zeigt, dass bereits vorhandene Nanoblasen zu einer Verschiebung hin zu größeren Haftkräften aufgrund von Kapillareffekten führen. Kapillareffekte in Form von Snap Ins mit Kräften $> 10 \text{ nN}$ (damit soll ausgeschlossen werden, dass Snap Ins durch VAN DER WAALS-Wechselwirkungen berücksichtigt werden) werden im Fall von mindestens einer hydrophoben Oberfläche beobachtet, jedoch nahezu nie im Falle der unbeschichteten und damit gut benetzenden Oberflächen. Damit ähneln die Ergebnisse denen von FRITZSCHE, auch wenn dort die beschichtete Keramik im Falle guter Flüssigkeitsbenetzung einen gewissen Anteil Snap Ins (bis zu 20 %) aufweist. Die Ursache dieser Differenz kann nur

gemutmaßt werden, denkbar wären Wechselwirkungen zwischen mobilen Silanmolekülen bei unzureichendem Waschen bei der Probenvorbereitung oder ein geringerer Schwellwert bei der Festlegung von Snap Ins im Auswerteskript. AFM-Scans im intermittierenden Modus bei hohem Amplitudenverhältnis bestätigen die Ergebnisse dieser Arbeit (Abbildung 4.12 unten): Auf den hydrophilen Oberflächen sind keine Nanoblasen feststellbar.

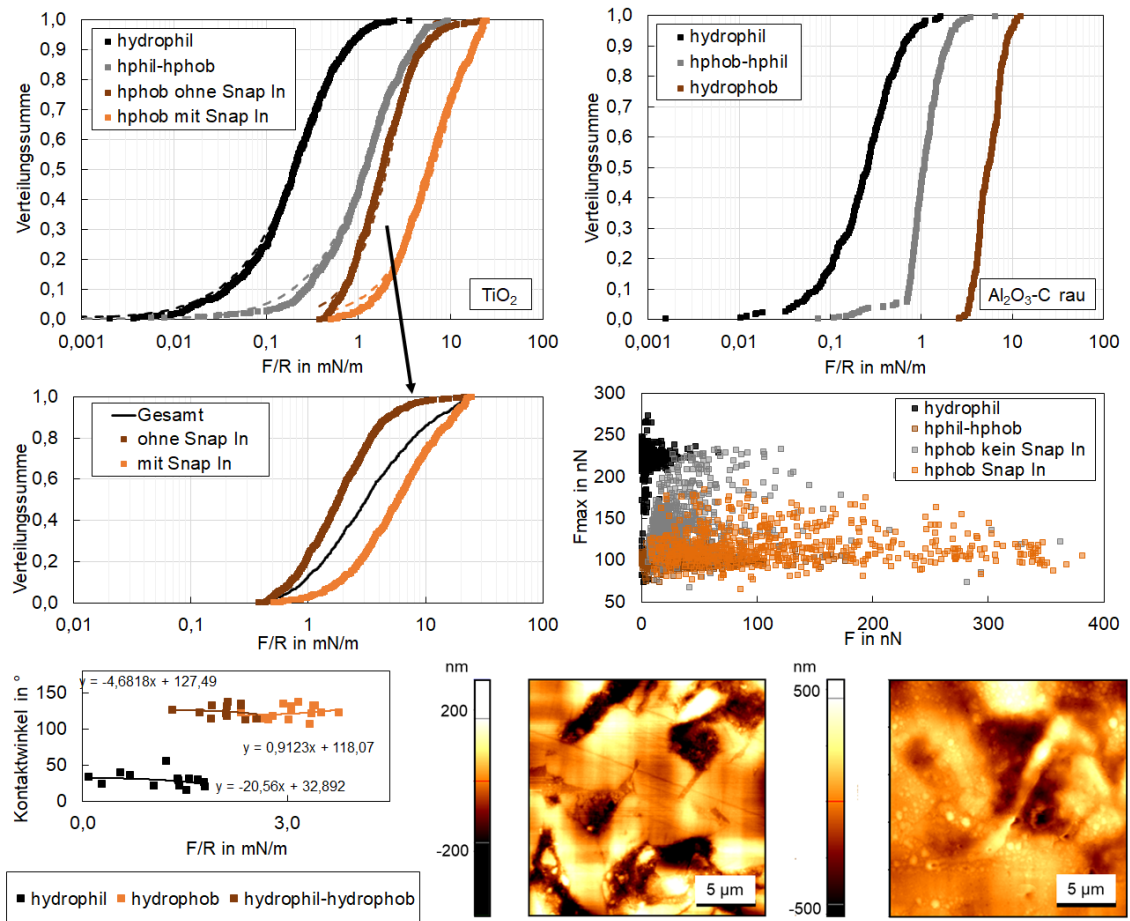


Abbildung 4.12: oben: Haftkraftverteilung von TiO_2 (links) und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_r$ in Abhängigkeit der Benetzbarkeit; Mitte: Gesamtverteilung der hydrophoben TiO_2 -Oberflächen getrennt in Verteilungen mit und ohne Snap In, Zusammenhang maximale Anpresskraft mit gemessener Haftkraft; unten: Zusammenhang Kontaktwinkel zu Medianwerten der normierter Haftkraft für alle Filtermaterialproben sowie AFM-Scans von einer hydrophoben Fläche ohne nanobubbles (links) und mit Blasen (rechts), wobei große Blasen stark deformiert wurden

Erfolgt der Scan stattdessen auf der hydrophoben Keramik sind kleine kappenförmige Erhöhungen, nanobubbles, detektierbar, welche in Rauheiten stabiler sitzen als auf glatten, zugänglichen Stellen [126, 262]. Eine Analyse der unterschiedlichen Blasendurchmesser und -höhen [262] sowie auch Zirkularitäten [256] ist bereits erfolgt und wird anhand weiterer Beispiele im Kapitel Kapillarkräfte durchgeführt. Die Aufnahme der hydrophoben Oberfläche wurde gewählt, weil hier -im Gegensatz

zu bisher veröffentlichten Aufnahmen der Blasen auf rauen Oberflächen- der Cantilever bei einigen Blasen Kapillarbrücken gebildet hat infolgedessen die Cantilever-Auslenkung negativ, d. h. als Täler dargestellt werden. Dieses Phänomen tritt vor allem bei großen Blasen auf [390]. Beim Vergleich der Haftkraftverteilungen in Abbildung 4.12 ist aber auch zu sehen, dass es Übergangsbereiche gibt, d.h. dass beispielsweise recht große Haftkräfte im Falle zweier hydrophiler Oberflächen ähnliche Werte annehmen wie kleine bis mittlere Kräfte im Falle einer hydrophoben Oberfläche. Auch überlagern sich im Falle zweier hydrophober Oberflächen Haftkraftverteilungen mit und ohne Snap In. Die Ursachen liegen zum Einen in der starken Inhomogenität der Probenoberflächen, d.h. es gibt unterschiedlich große Kontaktbereiche (wobei größere Interaktionsflächen zu stärkeren VAN DER WAALS-Kräften führen). Zum anderen kann davon ausgegangen werden, dass nicht alle Nanoblasen auf den rauen Oberflächen im Vergleich zu sehr glatten völlig zugänglich sind, sich beispielsweise in tiefen Poren befinden und der Flüssigkeitsfilm nicht reißt. Beide Fälle werden im Modellierungskapitel 5.3 näher betrachtet. Eine dritte Ursache ist die Erzeugung kleinster Blasen durch Perturbation, d.h. kapillare Wechselwirkungen entstehen erst nach Kontakt mit der Oberfläche (kein Snap In, dennoch größere Kräfte). Dies setzt das im Kapitel 2.4 erwähnte Vorhandensein von Gasmolekülen, beispielsweise als Luftschichten, an der Oberfläche voraus, was bezüglich der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen ebenfalls im Modellierungsteil betrachtet wird.

Eine weitere Ursache könnte in der, trotz konstant gehaltener Einstellung in der AFM Steuer-Software, vorhandenen Variation der maximalen Anpresskraft vermutet werden (bspw. durch Verdampfen der Flüssigkeit in der Messzelle). Diese wurde für die TiO_2 -Probe näher analysiert: Bei der Darstellung der tatsächlich gemessenen maximalen Anpresskraft F_{\max} (via MatLAB ermittelter Wert nach Basislinienkorrektur) über der gemessenen Haftkraft F zeigt sich unabhängig von den Benetzungseigenschaften und dem Auftreten von Blasen kein Zusammenhang. Bei unbeschichteten Filtermaterialien ist aufgrund der in Tabelle 4.1 aufgeführten Materialeigenschaften von vornherein davon auszugehen, dass bei diesen relativ niedrigen Kräften kaum Deformation auftritt infolge derer Kontaktflächen und damit Haftkräfte vergrößert werden. Bei Silan-beschichteten Oberflächen zeigt sich ebenfalls keine Abhängigkeit der Haftkraft von der Anpresskraft, d.h. eine mögliche Deformation der Silanmoleküle hat keinen messbaren Einfluss auf die Haftkraftmessung an rauen Oberflächen. Dies konnte für alle Filtermaterialien beobachtet werden. Demnach kann ein Einfluss durch Variation der maximalen Anpresskraft für die Filtermaterialien ausgeschlossen werden.

Im Falle idealer Oberflächen gibt es, wie im Kapitel 2.3 angedeutet, einen Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Haftkraft zwischen zwei Feststoffoberflächen; diese steigt mit größer werdendem Kontaktwinkel. FRITZSCHE zeigte, dass es eine Abhängigkeit der Haftkraft von den gemessenen Kontaktwinkeln auch auf rauen Oberflächen gibt (wobei diese als $\cos \theta$ aufgetragen wurden), hier lag der Fokus aber auf der Variation der Flüssigkeiten bei gleicher Keramikoberfläche, wobei sich die Kontaktwinkel selbst recht stark unterscheiden. Trotz der angenommenen Abhängigkeit wie beim idealen Fall muss dort jedoch festgehalten werden, dass die Streuung der Daten sehr hoch ist und sich andere Verläufe bei Auftragung Haftenergie bzw. Haftkraft über $\cos \theta$, respektive aus den Kontaktwinkeln berechnete Grenzflächen-

energien einstellten, was auf systematische Fehler zurückgeführt wurde. Im Falle der in dieser Arbeit untersuchten Filtermaterialien wurde die gleiche Modellflüssigkeit verwendet, die Filter unterscheiden sich aber hinsichtlich ihrer Chemie (hydrophile Filtermaterialien) und/oder ihrer Rauheit, was zu unterschiedlichen Kontaktwinkeln (auch durch aus der Rauheit resultierenden zusätzlichen Effekten, siehe Abbildung 4.8) führt.

Die Abhängigkeit der Haftkraft von der Benetzbarkeit ist für hydrophil, hydrophil-hydrophob und hydrophob aller untersuchter Proben (unabhängig ob es sich dabei um Filter für die Aluminium- oder Stahlschmelzefiltration handelt) in Abbildung 4.12 unten aufgetragen, wobei Mittelwerte der Kontaktwinkel sowie Mediane der Haftkraftverteilungen verwendet wurden. Zu sehen sind im Falle zweier hydrophiler und hydrophil-hydrophober Oberflächen leicht abfallende Trendlinien, d.h. mit geringer werdendem Kontaktwinkel steigt die Haftkraft zwischen Partikel und Filtermaterial, wenn mindestens eine Oberfläche gut von der Flüssigkeit benetzt wird. Dies ist widersprüchlich zur Theorie, allerdings handelt es sich bei den untersuchten Fällen um sehr raue Oberflächen, vergleichsweise geringe Unterschiede der Kontaktwinkel und es sollte auch die hohe Streuung der Daten von der Trendlinie berücksichtigt werden (siehe auch Ausführungen im Kapitel 4.2.1). Auch wenn sich bei zwei hydrophoben Oberflächen der bekannte Verlauf einstellt, sollten die zuvor genannten Einschränkungen berücksichtigt werden. In Bezug auf die in Kapitel 2.3 getätigten Aussagen hinsichtlich der Oberflächenenergiebestimmung und der daraus resultierenden Berücksichtigung einer polaren Kraft zeigt sich nochmals, dass diese Vorgehensweise irreführend sein kann und sich bei Beachtung der oben genannten Kriterien nur zur qualitativen Bewertung eignet: Mit dem Auftreten von Luftschichten und kapillarer Wechselwirkungen, was bei schlechter Benetzbarkeit und dem gegebenen experimentellen Aufbau gegeben ist, treten tendenziell größere mittlere Haftkräfte auf; ein Zusammenhang zwischen Kontaktwinkel und Haftkraft bei relativ kleinen Winkelvariationen ist aber durch Rauheit überlagert. Die Streuung bei FRITZSCHE kann demnach dadurch auftreten, dass nach Tausch der Flüssigkeit (und der vorhergehenden Entnahme, Reinigung und Neupositionierung der Probe in der Liquid Cell des AFM) eine Position auf der Probe angefahren wird, welche abweichende Rauheiten zur ursprünglichen Messposition aufweist.

Wie bereits erwähnt, werden bei kraftspektroskopischen Aufnahmen 2D Maps erstellt. Bei den hydrophoben Oberflächen lassen sich signifikante Unterschiede infolge verschiedener Adhäsionskräfte feststellen: Das Beispiel aus Abbildung 4.13 zeigt, dass es Regionen mit kleinen ($1 - 2 \text{ mN/m}$) und sehr großen normierten Kräften gibt ($> 25 \text{ mN/m}$), was auf verschiedene Haftkraftmechanismen wie vdW- und Kapillarkräfte hindeutet, gibt (siehe dazu auch [389]). Die Regionen mit kleinem/keinem Snap In führen in der Regel zu kleinen Haftkräften, wobei von VAN DER WAALS-Wechselwirkungen oder Kapillarkräften durch Perturbation auf rauen Oberflächen auszugehen ist. Die Kraft-Weg-Kurve „A“ zeigt ein Beispiel einer solchen Kurve, wobei „trace“ der Annäherung und „retrace“ dem Zurückziehen des colloidal probe Cantilevers entsprechen. Im Falle eines Snap Ins können die Kurven in zwei Fälle unterschieden werden: Bei Fall 1 (Kraft-Weg-Kurve „B“) tritt vor dem Snap In keine Repulsion auf; die Haftkräfte liegen eher im mittleren Bereich der Verteilung. Fall 2 (Kraft-Weg-Kurve „C“) weist vor dem Snap In eine leichte Repulsion mit ex-

ponentiellem Charakter auf. Ein Zusammenhang zwischen dieser repulsiven Kraft und der Abklinglänge kann zwar angenommen werden, allerdings ist die Datenmenge gering bei recht hoher Abweichung. Die Ursache dieser Repulsion ist nach momentanen Wissensstand noch nicht abschließend geklärt. Ausgehend von Blasen an beiden Oberflächen, wie beispielsweise bei KNÜPFER et al. für hydrophobe Alumina-partikel gezeigt [306], und dem genutzten Zwischenmedium reines DI-Wasser ist eine Ausbildung negativ geladener Oberflächen (wie bei Mikroblasen gemessen [391]) denkbar: Dabei überwiegt die negative Ladung durch Blasen die eigentlich positive Ladung der beschichteten [392], aber auch unbeschichteten [393] Feststoffoberfläche; es kommt zur Abstoßung. Allerdings liegen in der Literatur vermerkte Kräfte zwischen Mikroblase und nanobubbles im Bereich von $\approx 1 \text{ nN}$ [296], während die gemessenen auch 9 nN erreichen. SHI [296] zeigte allerdings auch, dass hydrodynamische Kräfte diese Repulsion verstärken, sodass ähnliche Größenordnungen erzielt werden. Die Fälle B und C zeigen für die Rückzugskurven ein zunächst recht steiles Abfallen der Adhäsion, im Gegensatz zu Fall A aber einen darauffolgenden weitreichenden Pull Off, was auf eine Deformation der Kapillarbrücke hinweist. Damit unterschieden sich die dargestellten Fälle von den bei FRITZSCHE angegebenen, da nur sehr selten multiple Pull Offs beobachtet wurden. Als Ursache könnte ein starkes Pinning der Blasen gesehen werden, allerdings ist unbekannt wie häufig der Fall multipler Ablöseereignisse in [373] auftrat.

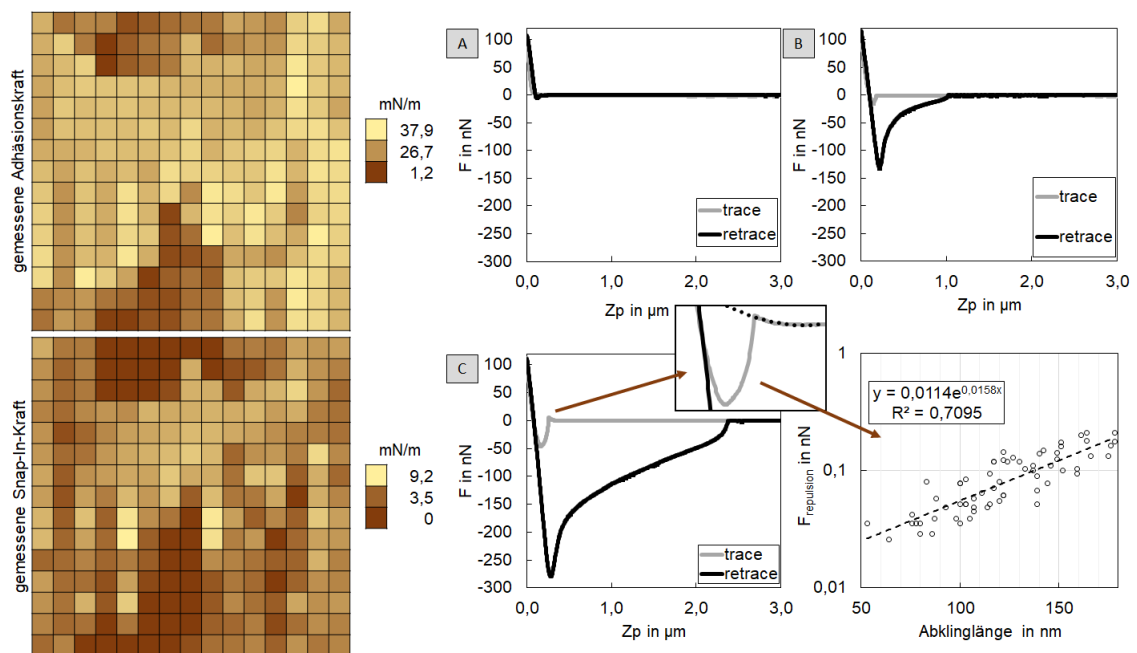


Abbildung 4.13: links: 2D map der gemessenen normierten Haftkräfte und Snap-In-Kräfte auf einem $5 \times 5 \mu\text{m}$ Ausschnitt eines hydrophoben Keramikfilters (CT3000/CT9/T60-64), rechts: Auftretende Fälle bei der Kraftspektroskopie auf rauen hydrophoben Oberflächen (A: kein Snap In, kleine Kraft; B: Snap In, große Kraft; C: Snap In mit Repulsion, sehr große Kraft sowie Auftragung repulsive Kraft über Abklinglänge (nach Transformation der Kraftabstandscurven zu $D = Z_p + Z_c$), siehe Gleichung 2.1

Neben den Benetzungseigenschaften wurde auch der Einfluss der **Rauheit** durch Variation des Filtermaterials untersucht (ein Teil der Daten wurde in [389, 394] veröffentlicht), wobei die Unterscheidung in hydrophil, hphil-hphob (d. h. beschichtetem Filtermaterial) und hydrophob (d. h. beide Oberflächen beschichtet) erfolgte. Da die HAMAKER-Konstanten der Materialkombinationen (Keramikprobe vs. Aluminapartikel) sehr ähnlich sind, wird der Chemismus nachfolgend nicht berücksichtigt, eine Auftragung der Konstanten über der Kraft ist in Kapitel 4.3.3 zu finden. Im Falle zweier unbeschichteter rauer Oberflächen lässt sich bei Auftragung der Haftkraftverteilungen ein Trend in Richtung größerer Haftkräfte feststellen, wenn die Rauheit (hier dargestellt im Falle des Rauheitsparameters rms für eine Fläche von $2,5 \times 2,5 \mu m$) abnimmt, siehe dazu Abbildung 4.15 links.

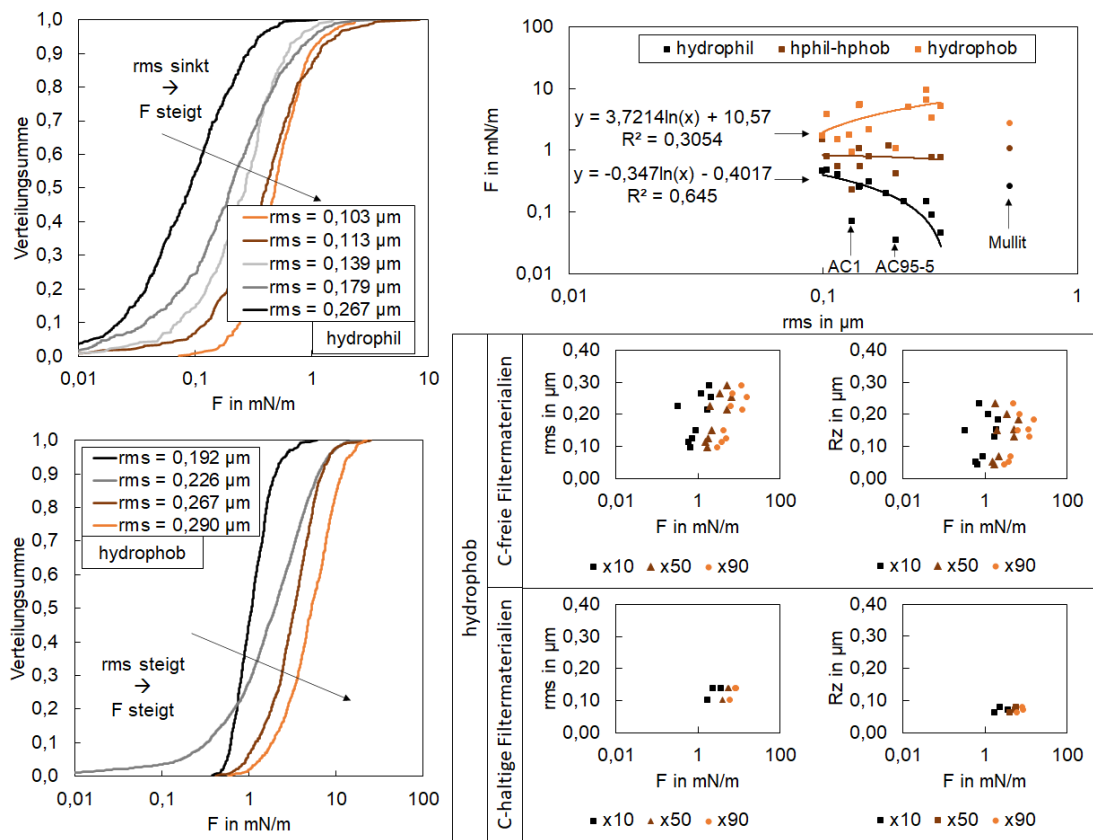


Abbildung 4.14: Vergleich unterschiedlich rauer Filtermaterialien bei konstanten Beschichtungseigenschaften (hydrophil: unbeschichtet, hydrophob: beide Oberflächen beschichtet); links: Beispielhaftkraftverteilungen mit Trend; rechts oben: Auftragung F_{50} über rms aller Proben und Benetzungszustände; rechts unten: Auftragung F_{50} über rms bzw. R_z beschichteter Systeme mit Unterscheidung C-freier und C-haltiger Filtermaterialien

Ausgehend davon, dass die Haftkräfte durch VAN DER WAALS-Wechselwirkungen, aber nicht durch Kapillareffekte hervorgerufen werden, was durch den Mangel an Snap Ins als gegeben angesehen wird, nimmt die Kontaktfläche mit größerem rms ab. Die kleinere Kontaktfläche und die damit verbundenen größeren Abstände zum

Bulkmaterial verringern die VAN DER WAALS-Kraft erheblich, was im Kapitel 2.4 ausführlich erläutert und im Kapitel 5.1 anhand der AFM Scans nochmals im Detail beleuchtet wird. Wird statt der vollständigen Verteilung der Medianwert der Haftkraftverteilung gegen den Rauheitsparameter rms aus Tabelle 4.3 für alle Filtermaterialien im Falle hydrophil aufgetragen, lässt sich ein lognormaler Zusammenhang feststellen. Die beiden Ausreißer entsprechen AC1 und AC95-5, also zwei kohlenstoffhaltigen Filtermaterialien für die Stahlschmelzefiltration.

Der Trend bei zwei hydrophoben Oberflächen ist dagegen konträr: Mit steigendem Rauheitsparameter rms verschieben sich die Haftkraftverteilungen hin zu größeren Werten. Die Ursache liegt hier in der Überlagerung der VAN DER WAALS-Kräfte durch Kapillarkräfte, hervorgerufen durch kleine Blasen. Es kann angenommen werden, dass die Stabilität, Größe sowie der Bedeckungsgrad mit Nanoblasen bei steigender Rauheit zunimmt, was beispielsweise in [291] und [262] im Falle hydrophobierter Si-Wafer, geschliffener und ungeschliffener silanisierter Keramik (Si-Wafer: $rms = 0,0003 \mu m$, $Al_2O_{3, \text{schliff}}$: $rms = 0,06 \mu m$, $Al_2O_{3, \text{rau}}$: $rms = 0,39 \mu m$) sowie in [126] mit kohlenstoffhaltigem und -armen Filtermaterial (C-frei: $rms = 0,099...0,151 \mu m$, C-haltig: $rms = 0,103...0,139 \mu m$) gezeigt werden konnte. Die Blasen sind vergleichsweise größer als auf dem sehr glatten Wafer, wobei einige recht stark gepinnt sind. Dieses Pinning tritt vorrangig an den rauen Stellen auf und führt zu einer Erhöhung der Stabilität (Beispielweise wird bei $Al_2O_{3, \text{schliff}}$ eine Kontaktkraft von $5 nN$ zur Verschiebung, Koaleszenz bis hin zur Ablösung benötigt; bei C-freiem Filtermaterial bis zu $25 nN$, bei $Al_2O_{3, \text{rau}}$ bis zu $40 nN$). Die Tendenz der hydrophoben Haftkraftverteilungen kann auch wie im Falle hydrophiler Oberflächen mit einem logarithmischen Ansatz erfolgen, allerdings zeigt sich bei Auftragung des Medians über dem rms eine deutlich größere Streuung. Die beiden unteren Ausreißer sind wie bei „hydrophil“ die Filtermaterialien AC1 und AC95-5; werden diese beiden nicht berücksichtigt, erhöht sich das Bestimmtheitsmaß auf $R^2 = 0,38$.

Interessanterweise scheinen sich im Falle einer hydrophilen und einer hydrophoben Oberfläche beide Effekte recht stark kompensieren, eine geringe Tendenz in Richtung des rein hydrophilen Falles ist aber dennoch zu verzeichnen, was vermutlich daran liegt, dass die Bildung von Kapillaren bei einer hydrophilen Oberfläche gehemmt ist. Es ist energetisch weniger günstig, wenn sich die hydrophile Oberfläche entnetzt, d.h. dass bei vorhandenen Nanoblasen auf dem Filtermaterial der Flüssigfilm bei der eingestellten maximalen Anpresskraft nicht reißt und dass die Wahrscheinlichkeit auf dem unbeschichteten Partikel Blasen zu finden niedrig ist.

Aufgrund der relativ hohen Schwankungen bei ein bzw. zwei beschichteten Filtermaterialoberflächen liegt die Vermutung nahe, dass kohlenstoffhaltige Filtermaterialien nicht vollständig bzw. über längere Zeit stabil silanisiert wurden (Vergleich Kapitel 3, Silanisierung), obwohl gemessene Kontaktwinkel entsprechend hoch sind (Tabelle 4.4). Aus diesem Grund sind in Abbildung 4.15 die Ergebnisse getrennt für C-freie und C-haltige Filtermaterialien für den Benetzungsfall „hydrophob“ in Diagrammen F_{50} über rms dargestellt sowie über R_z , um auch den Rauheitsparameter zu berücksichtigen welcher im Kapitel 4.1.3 bei vielen Filtermaterialien selbstähnliches Verhalten aufweist. Das Bestimmtheitsmaß erhöht sich bei den C-freien Filtern auf $R^2 = 0,56$ bei Auftragung über den rms ; die Datenlage ist im Falle der C-haltigen Filter zu gering, um Aussagen zu treffen. Bei Auftragung über R_z ergibt

sich das höchste Bestimmtheitsmaß der Trendlinie, wenn diese einer Potenzfunktion entspricht. Die Daten schwanken bei Auftragung über R_z stärker, was darauf hindeutet, dass die gemittelte Rautiefe als Parameter den Zusammenhang zwischen Haftkraft und Rauheit schlechter beschreibt. R_z beeinflusst vermutlich stärker die Randbereiche der Haftkraftverteilung (peak-peak Kontakt zweier Oberflächen, Verhaken), weniger den mittleren Bereich. Durch Auftragung der Werte des zehnten und neunzigsten Quantils lässt sich besser abschätzen, ob der Zusammenhang Haftkraft-Rauheit auch für kleinere bzw. größere Werte der Haftkraftverteilung verwendet werden kann. Die Streuung liegt bei Auftragung der Trendlinie von F_{10} und F_{90} über rms bzw. R_z nur etwas höher als beim Medianwert, d.h. dass der Zusammenhang über einen breiten Verteilungsbereich (80 %) gültig ist.

Bislang wurden Haftkraftverteilungen zwar gezeigt (Abbildungen 4.12) und Zusammenhänge über gewisse Kenngrößen untersucht, aber die Verteilungen nicht näher beschrieben, was in Abbildung 4.15 erfolgt.

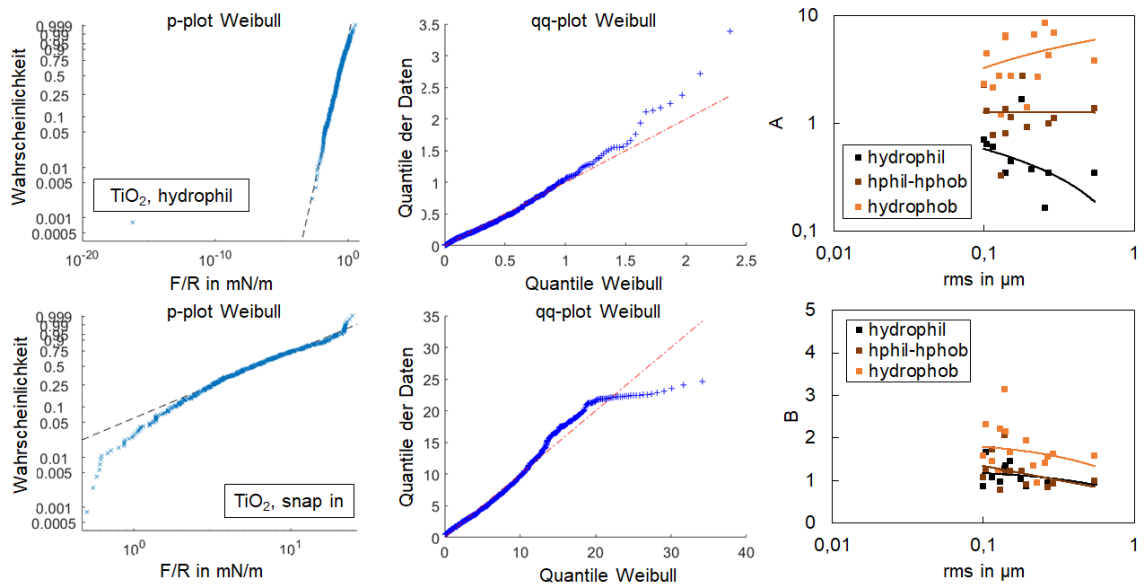


Abbildung 4.15: Exemplarische p- und qq-plots für WEIBULL-Verteilung von „TiO₂ hydrophil“ und „TiO₂ Snap In“ sowie Auftragung der Skalen- (A) und Formparameter (B) in Abhängigkeit des rms

Zunächst zeigen die Werte des Breitenparameters $\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$, dass im Falle mindestens einer unbeschichteten Oberfläche dieser Wert höher liegt im Vergleich zum rein hydrophoben Fall. Dies erscheint zunächst widersprüchlich, da im Falle der beschichteten Oberflächen VAN DER WAALS- und Kapillarkräfte wirken, wobei die Kapillarkräfte, wie bereits ausgeführt, zu recht großen Haftkräften führen können. Bei den hydrophilen Proben lassen sich in den meisten Fällen ausgedehnte, über mehrere Größenskalen rangierende Kräfte im Bereich der ersten 15 – 20 % der Verteilung erkennen, welche den Breitenparameter maßgeblich beeinflussen. Diese sehr kleinen Kräfte sind bei ungünstigen peak-peak Kontakten beider Oberflächen zu erwarten (siehe dazu auch das Kapitel 5.1) und treten aufgrund der energetisch ungünstigen Bedingungen für Partikel-Nanoblase-Kontakt im Falle „hphil-hphob“ auch dort auf.

Aufgrund der Beschichtung des Partikels und den damit energetisch günstigeren Bedingungen ist dies im Falle „hydrophob“ nur für die unteren 5 % der Daten ebenfalls gültig. Es zeigt sich aber auch bei den Abbildungen [7.15](#), [7.16](#) und [7.17](#), dass nur die oberen 5 % der Verteilung stark streuen, d. h. vereinzelt sehr große Kapillaren entstehen.

Der Test der Haftkraftdaten auf gängige Verteilungen wie Normal-, Lognormal- und WEIBULL-Verteilung erfolgt über den χ^2 -Test sowie optisch. Der χ^2 -Test zeigt - unabhängig vom Benetzungszustand- bei nahezu allen Filtermaterialien ein signifikantes Ergebnis bei Test auf NV sowie LNV, was bezogen auf die hydrophoben Ergebnisse in [20](#) z.T. konträr ist ³. Bei Test auf WEIBULL-Verteilung ergeben sich unter Berücksichtigung aller untersuchten Materialien 36 % signifikante Testresultate für „hydrophil“, 58 % für „hphil-hphob“ und 56 % für „hydrophob“. Gründe abgelehnter Tests lassen sich bei „hydrophil“ in schweren Verteilungsschwänzen finden, was zum einen an peak-peak Kontakten bei deutlich kleineren Kräften aber auch vereinzelt an großen Kräften durch Verhaken oder Messen an einer lokal sehr glatten Stelle liegen kann. Die deutlich höheren Anteile abgelehnter Tests bei mindestens einer beschichteten Oberfläche sind auf die beiden Haftmechanismen VAN DER WAALS- und Kapillarkraft zurückzuführen und treten gekoppelt auf. Beispiele dafür sind bei zwei hydrophoben Oberflächen MR70, NO625, Al₂₃-C_r, -C_m, -C_s.

Zur ergänzenden optischen Bewertung -gerade auch um Ursachen für Signifikanz zur erkennen- werden keine linearisierten Darstellungen gewählt, da sich neben der Angabe der p-Werte optische Eindrücke sehr gut über qq- und Wahrscheinlichkeitsplots (p-plot) darstellen lassen (dies ist eine breit angewandte Methode in der Statistik bzw. Zerkleinerungstechnik). Beispielhaft sind p- und qq-plots für „TiO₂ hydrophil“ und „TiO₂ Snap In“ in Bezug auf WEIBULL-Verteilung dargestellt. Für das unbeschichtete TiO₂ war der Test nicht signifikant, Abweichungen treten v.a. bei wenigen großen Kräften auf. Im Falle des hydrophoben TiO₂ mit Kapillaren wurde der Test klar abgelehnt. Der qq-plot zeigt, dass ein Teil der Daten nicht mehr der Ideallinie folgt: Im unteren Kräftebereich liegen die Werte etwas höher als beim WEIBULL-Fit, sind ab etwa dem dreizehnten XY-Quantil der Daten erneut größer und flachen schließlich bei den letzten 2 % der Daten aber stärker ab als der Fit. Es könnte sich hier um zwei Gruppen von Nanoblasen handeln, weniger und frei zugängliche Blasen. Werden die Daten im qq-plot am Knickpunkt getrennt hinsichtlich der drei Verteilungen getestet, bleibt die Signifikanz bei NV und LNV für beide erhalten, die Tests sind jedoch nicht signifikant bei WEIBULL. Ähnliche Schlussfolgerung bezüglich gekoppelter Verteilungen sind in [126](#) zu finden. Die Auftragung des Skalenparameters *A* der WEIBULL-Fits, welcher 63,2 % der Verteilung entspricht, eignet sich im Vergleich zu den zuvor gewählten Kenngrößen der Daten weniger, hier ist die Streuung größer. Ein ähnlicher Verlauf im Vergleich zu Abbildung [4.15](#) lässt sich zwar feststellen, es sollte aber berücksichtigt werden, dass einige Tests signifikant waren. Der Formparameter *B* scheint für „hydrophil“ und „hphil-hphob“ recht ähn-

³In dem Zusammenhang ist allerdings festzuhalten, dass dort der KOLMOGOROV-SMIRNOW-Test (KS-Test) genutzt wurde, welcher bei geringer Datenzahl ein exakteres Ergebnis als der χ^2 -Test liefert. Allerdings weist der KS-Test im Allgemeinen eine geringere Teststärke auf und wurde deshalb angepasst (ANDERSON-DARLINGTON-Test und LILLIFORS-Test). Im Falle der kraftspektroskopischen Untersuchungen in dieser Arbeit kann von einer hinreichend großen Datenzahl ausgegangen werden.

lich zu sein und schwankt um 1 bzw. 1, 2; bei „hydropob“ liegt er stattdessen höher. Auch hier sei auf signifikante Ergebnisse hingewiesen. Auch wenn die Haftkraftverteilungen selbst eher WEIBULL-verteilt bzw. aus gekoppelten Verteilungen bestehen, ist der Zusammenhang einzelner Kenngrößen mit Rauheitsparametern entweder lognormalverteilt (rms) oder mithilfe einer Potenzfunktion beschreibbar (R_z), siehe Kapitel [4.1.3](#).

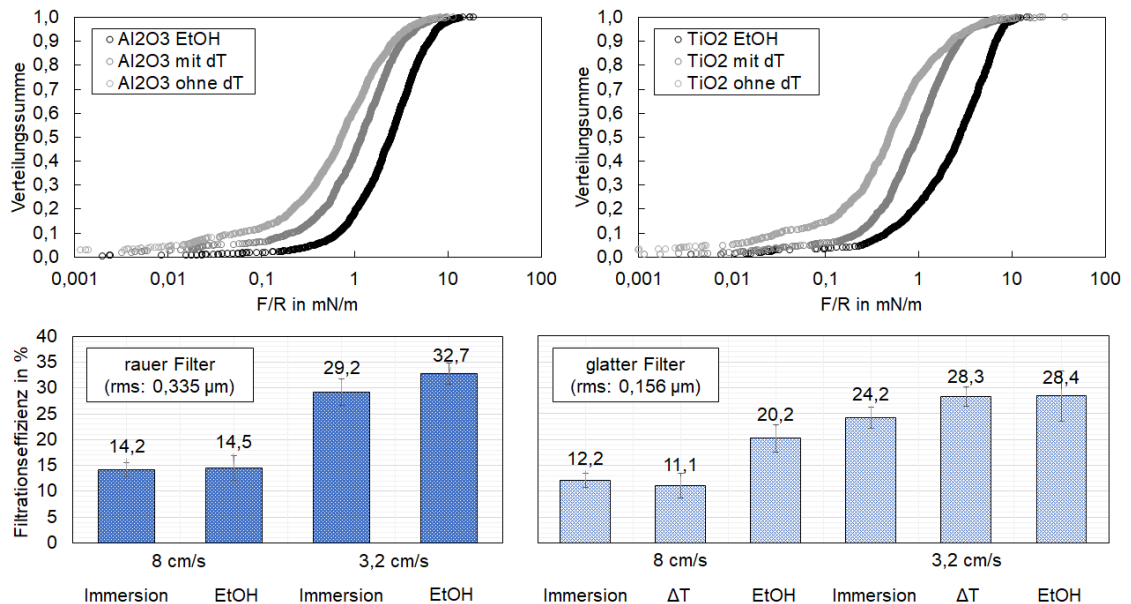


Abbildung 4.16: Haftkraftverteilungen auf dem hydrophoben Al₂O₃- bzw. TiO₂-Coating bei reiner Immersion mit Wasser, nach Erhitzung des gekühlten Wassers und durch Solvent Exchange sowie Filtrationseffizienzen nach Einsatz in der Halbtechnischen Filtrationsanlage des SFB 920

Abbildung [4.16](#) zeigt für zwei Filterbeschichtungen, das rauere Aluminiumoxid sowie das glattere TiO₂ ($rms = 0,290 \mu m$ bei Al₂O₃ und $rms = 0,126 \mu m$ bei TiO₂ im Falle 2, $5^2 \mu m^2$), Haftkraftverteilungen in Abhängigkeit des **Gasübersättigungsgrades** [\[390\]](#). Die Daten „ohne dT“ sind hier gleichzusetzen mit reiner Immersion der Flüssigkeit auf den hydrophobierten Materialien, „mit dT“ entspricht einem Temperaturgradienten von $15^\circ C$ und „EtOH“ der Solvent Exchange-Methode. Bei reiner Immersion werden (Nano)Blasen durch unvollständige Benetzung vorrangig in Rauheiten erzeugt. Durch den Temperaturgradienten sinkt der Stoffmengenanteil im Falle gelösten Stickstoffs um $0,451 \cdot 10^{-5}$, bei vollständiger Befüllung der AFM-Flüssigzelle ($1,5 mL$) entspricht dies etwa $2,5 \mu L$. Erfolgt der Solvent Exchange, sinkt der Stoffmengenanteil des Stickstoffs von $36,110 \cdot 10^{-5}$ auf $1,274 \cdot 10^{-5}$, d.h. $2,89 mL$ (Stoffmengenanteil-Daten aus [\[395\]](#)). Diese Gasübersättigungen führen in beiden Fällen, jedoch deutlich stärker beim Solvent Exchange, zur Bildung mikroskopischer bzw. mit dem Auge sichtbarer Blasen, welche bei der Kraftspektroskopie nicht mit einbezogen werden. Außerdem ist zu berücksichtigen, dass sich die Bläschen auch an den Wänden der Flüssigzelle bilden, sodass die aus Tabellenwerken be-

rechneten Gasmengen deutlich kleiner sind. Ein Abgleich mit Gaslöslichkeitsmengen beim Realprozess ist zum momentanen Zeitpunkt aufgrund der starken Differenzen der Literaturangaben [396, 397] schwierig, zumal auch hier nicht klar ist wie viel Gas an der rauen Filteroberfläche nukleiert bzw. in der restlichen Schmelze oder an Inklusionspartikeln verbleibt. Exaktere Angaben könnten beispielsweise über gravimetrische Sorptionsmessungen erfolgen und sind Teil der geplanten Untersuchungen in der dritten Förderperiode des SFB 920.

Für beide Beschichtungsmaterialien lässt sich mit steigender Gasübersättigung eine signifikante Verschiebung der normierten Haftkraftverteilung hin zu größeren Kräften verzeichnen, da mehr Gas zur Nukleation zur Verfügung steht. Während in den Fällen reine Immersion und Temperaturgradient für die rauere Al_2O_3 -Beschichtung größere Adhäsionskräfte gemessen werden, liegen die Verteilungen nach dem Solvent Exchange für beide Beschichtungsmaterialien übereinander. Es ist anzunehmen, dass sich so viele Blasen auf den Oberflächen befinden und diese höher liegen als die peaks der Feststoffe, dass die unterschiedliche Morphologie keinen Einfluss mehr hat. Da die realisierbaren Geschwindigkeiten des AFM bei der Messung von Kraftabstandskurven jenseits des Realprozesses liegen, sind in Abbildung 4.16 ebenfalls die Filtrationseffizienzen zweier Filtertypen bei Variation des Gasübersättigungsgrades in der Halbtechnischen Filtrationsanlage des SFB 920 unter realistischeren Geschwindigkeiten dargestellt, wobei auch hier im bereits beschriebenen Modellsystem gearbeitet wird [75, 371]. Die Rauheitsangaben beziehen sich auf eine $3 \times 3 \mu\text{m}^2$ -Fläche. Zunächst ist eine Verringerung der Effizienz bei höherer Strömgeschwindigkeit zu verzeichnen, da sich Partikel durch höhere Scherkräfte vermehrt ablösen. Bei beiden Filtertypen kann durch Solvent Exchange, also einem sehr hohen Gasübersättigungsgrad mit einer Vielzahl an Blasen an der Filteroberfläche, die Abscheideeffizienz maximiert werden. Werden die Filter hinsichtlich reiner Immersion verglichen, liefert der rauere Filter die bessere Performance. Die Ergebnisse für die Versuche mit Temperaturgradient liefern dagegen im Falle einer hohen Geschwindigkeit widersprüchliche Ergebnisse zu AFM-Resultaten. Die Ursache wird laut [390] in der Ablösung großer und mittelgroßer Blasen vermutet, was beim Solvent Exchange durch das hohe Gasreservoir weniger signifikant ist.

In einer anderen Studie [75] wurden ermittelte Haftkraftdaten mit Ergebnissen der numerischen Simulation der Metallschmelzefiltration, gravimetrischen Messungen der Einzelfilter nach Filtration in der halbtechnischen Anlage sowie CT-Daten verglichen, siehe Abbildung 4.17. Die Haftkraftdaten (das Diagramm der Verteilung ist dem Anhang zu entnehmen, Abbildung 7.14) wurden zwischen einem hydrophobierten, mit Al_2O_3 beschichteten Filter sowie einem hydrophoben Alumina-Partikel generiert und scheinen auch hier einer WEIBULL-Verteilung zu folgen. Der numerischen Simulation liegt ein EULER-LAGRANGE-Ansatz zugrunde, wobei die Strömung über die Lattice-BOLTZMANN-Methode bestimmt wird, Einschlüsse als Punktteilchen betrachtet und deren Bahntrajektorien über Bewegungsgleichungen berechnet werden. Experimente und Simulation erfolgten mit Wasser; die simulierten Partikel gelten als abgeschieden, wenn sie die Filteroberfläche erreichen, d. h. es erfolgt keine Redispergierung. Eine ausführliche Erläuterung zur Simulation geben DEMUTH et al. [398]. Der Schnitt durch den 10 ppi-Filter mit simulierter Strömung zeigt, dass im Filter auch Geschwindigkeiten von 18 cm/s entstehen können, was (wie bereits

in Abbildung 4.16 gezeigt) zu einer niedrigen Abscheideeffizienz führen kann, da die Partikel gezwungen werden, der Strömung zu folgen.

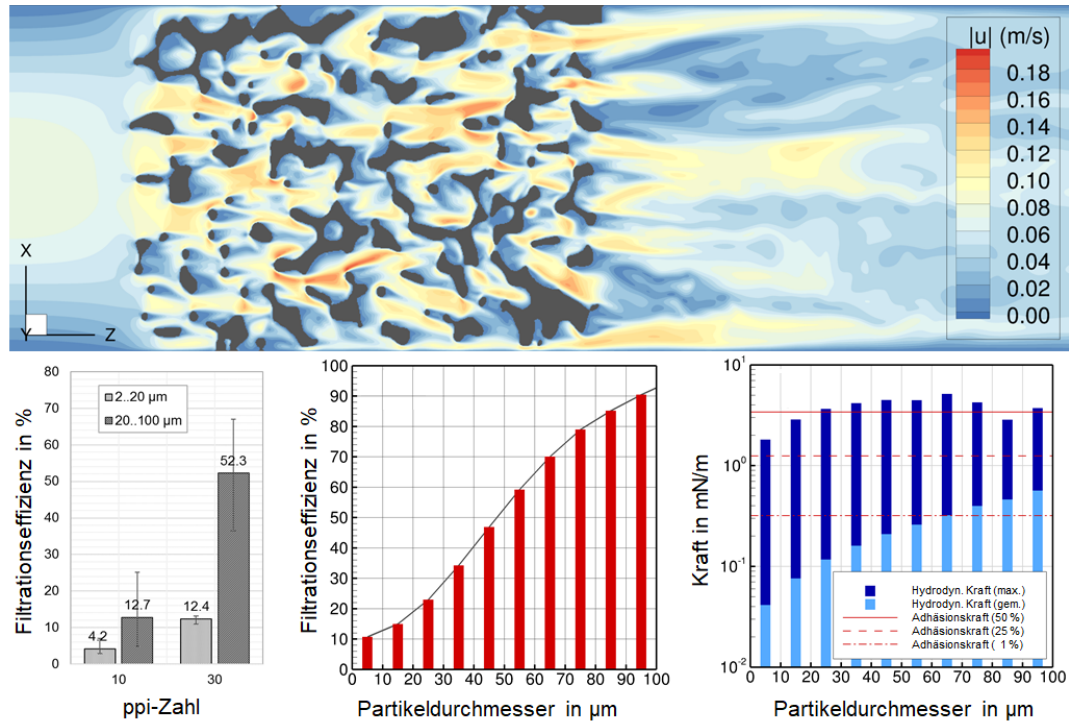


Abbildung 4.17: oben: Schnitt durch den 10ppi-Filter mit Angabe der Strömungsgeschwindigkeit der numerischen Simulation für das Wassermode; unten links: Ergebnisse Filtrationseffizienz für zwei Alumina-Partikelgrößenverteilungen und Filter mit unterschiedlichen ppi-Zahlen; unten Mitte: über die Simulation ermittelte Abscheideeffizienz bezogen auf die Partikelgröße; unten rechts: Vergleich über Simulation berechnete hydrodynamische Kraft (Mittel- und Maximalwert) und Kenngrößen der gemessenen Haftkraftverteilung bezogen auf verschiedene Partikelgrößenverteilungen

Es lassen sich aber auch Zonen erkennen, wo die Strömungsgeschwindigkeit sehr niedrig ist. Solche, der Strömung zugewandten Zonen sind vorteilhaft für die Partikelabscheidung, weil hier die auf die Partikel wirkende hydrodynamische Kraft niedriger ist. Die Simulation zeigt, dass die Wahrscheinlichkeit der Abscheidung mit steigender Partikelgröße größer wird, da beispielsweise Trägheitseffekte deutlich stärker zu Geltung kommen. Werden dimensionslose Filtrationskennzahlen wie Sedimentationskennzahl $N_S = \frac{Cu(\rho_s - \rho_l)gd^2}{18\eta u_1}$ mit $Cu = 1$, STOKES-Zahl $N_{St} = \frac{Cu\rho_s u_1 d^2}{18\eta d_{Steg}}$ oder Interceptions-Zahl $N_I = \frac{d}{d_{Steg}}$ für relevante Partikelgrößen $\rho_s = 3950 \text{ kg/m}^3$, Flüssigkeit ($u_1 = 0,05 \text{ kg/s}$, $\eta_l = 1,08 \text{ mPas}$, $\rho_l = 997 \text{ kg/m}^3$) und Filter ($d_{Steg} = 1,48 \text{ mm}$) berechnet, ergeben sich für größere Partikel für alle drei Kennzahlen höhere Wahrscheinlichkeiten für eine Kollision mit der Filterwand (1 µm : $N_S = 2,9 \cdot 10^{-5}$, $N_{St} = 7,1 \cdot 10^{-6}$, $N_I = 6,8 \cdot 10^{-4}$ und 100 µm : $N_S = 2,9 \cdot 10^{-1}$, $N_{St} = 7,1 \cdot 10^{-2}$, $N_I = 6,8 \cdot 10^{-2}$). Es ist demnach essentiell, dass die Partikel so nah an die Filteroberfläche transportiert werden, dass der Flüssigfilm reißt und eine (durch Ausbildung

von Kapillaren verstärkte) Haftung erfolgt. Es konnte im Modellsystem außerdem nachgewiesen werden, dass Partikel zwischen $2 - 20 \mu m$ häufig Agglomerate bilden, welche mitunter auch Größen von $100 \mu m$ aufweisen. Die größeren Agglomerate bzw. Partikel führen letztlich aber auch zu höheren hydrodynamischen Kräften, infolgedessen es zur Wiederablösung kommen kann, was beim Vergleich von hydrodynamischer Kraft und Haftkraft in der Abbildung gezeigt wird. Die Ergebnisse der halbertechnischen Anlage zeigen allerdings auch, dass für die gewählten verfahrenstechnischen Parameter (z.B. reine Immersion mit Wasser, konstante Strömgeschwindigkeit und Rauheit der Filtermaterialoberflächen) die ppi-Zahl ein entscheidendes Kriterium ist, da mit höherer ppi-Zahl die Tortuosität steigt und damit die Wahrscheinlichkeit eines Inklusionspartikels in Kontakt mit der Filterwand zu treten. Außerdem ist die Gesamtoberfläche größer als bei kleinen ppi-Zahlen. Bei großen Partikeln ist zusätzlich mit einer verstärkten Oberflächenfiltration zu rechnen. Problematisch ist, dass das Experiment in der Anlage im Vergleich zur Simulation abweichende Filtrationseffizienzen liefert (12,7 %), was der nicht berücksichtigten Agglomeration der Partikel [306] sowie Redispergiereffekten in der Simulation geschuldet ist. Zusammenfassend lässt sich damit sagen, dass eine sinnvolle Wahl einer geeigneten Filtergeometrie die Abscheideeffizienz recht stark beeinflusst, die Feinoptimierung kann durch gezielte Erhöhung von Kapillareffekten bei Kollision der Partikel mit der Filterwand erfolgen.

4.3.2 Sondergeometrien

Neben den Filtermaterialien selbst ist auch das Filterdesign seit der zweiten Förderperiode des SFB 920 von Interesse. Hier werden neben der Filterstruktur (z.B. ppi-Zahl, Form der Einzelzelle) und prozesstechnischen Parametern (Strömgeschwindigkeit, Beruhigungszonen) auch Schütttschichtfilter untersucht. Im Rahmen des Projekts wurden daher Schüttungen zweier Varianten hinsichtlich ihrer Haftkräfte im Modellsystem untersucht: Die für die Stahlschmelzefiltration einzusetzenden Pyramiden, bestehend aus AC95-5, wurden in eine Form gegossen, getrocknet und anschließend gebrannt. Bei der zweiten Variante handelt es sich um Alumina-Fasern der Firma CeraFib GmbH welche einen Durchmesser zwischen $10 - 12 \mu m$ aufweisen und ihren Einsatz in der Aluminiumfiltration finden sollen. Außerdem wurde auch CNT-funktionalisiertes Filtermaterial untersucht, welches wie in [399] beschrieben, hergestellt wurde. Diese Carbo-Nanotubes werden im Laufe der Schmelzefiltration „geopfert“ und dienen als zusätzliche Kohlenstoffquelle.

Die Haftkräfte zwischen Partikel-Faser(n), Partikel-Pyramide und Partikel-CNT/ Al_2O_3 -C wurden für verschiedene Benetzungsfälle ermittelt und sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Bei den Fasern ist eine signifikante Erhöhung der gemessenen Haftkraft zu verzeichnen, sobald eine der beiden Oberflächen (im Beispiel hydrophobe Faser) mit Silan beschichtet wird, d.h. die Benetzung verschlechtert wird. Damit zeigt sich auch hier der bereits von den Filtermaterialien bekannte Zusammenhang, welcher auch im Falle der Pyramiden und CNT-funktionalisierten Oberflächen gültig ist. Im Falle der Fasern zeigt sich eine Erhöhung der Haftkraft, sobald das Partikel auf zwei Fasern trifft, wobei es im Falle beschichteter Fasern durch unzureichende Immersion mit Flüssigkeit zur Ausbildung kleiner Blasen kommen kann, die zu einer weiteren

Erhöhung der Haftkraft führen. Die gekapselten Filter mit Fasern sind vielversprechend und wurden bereits in einem Patent beschrieben [400].

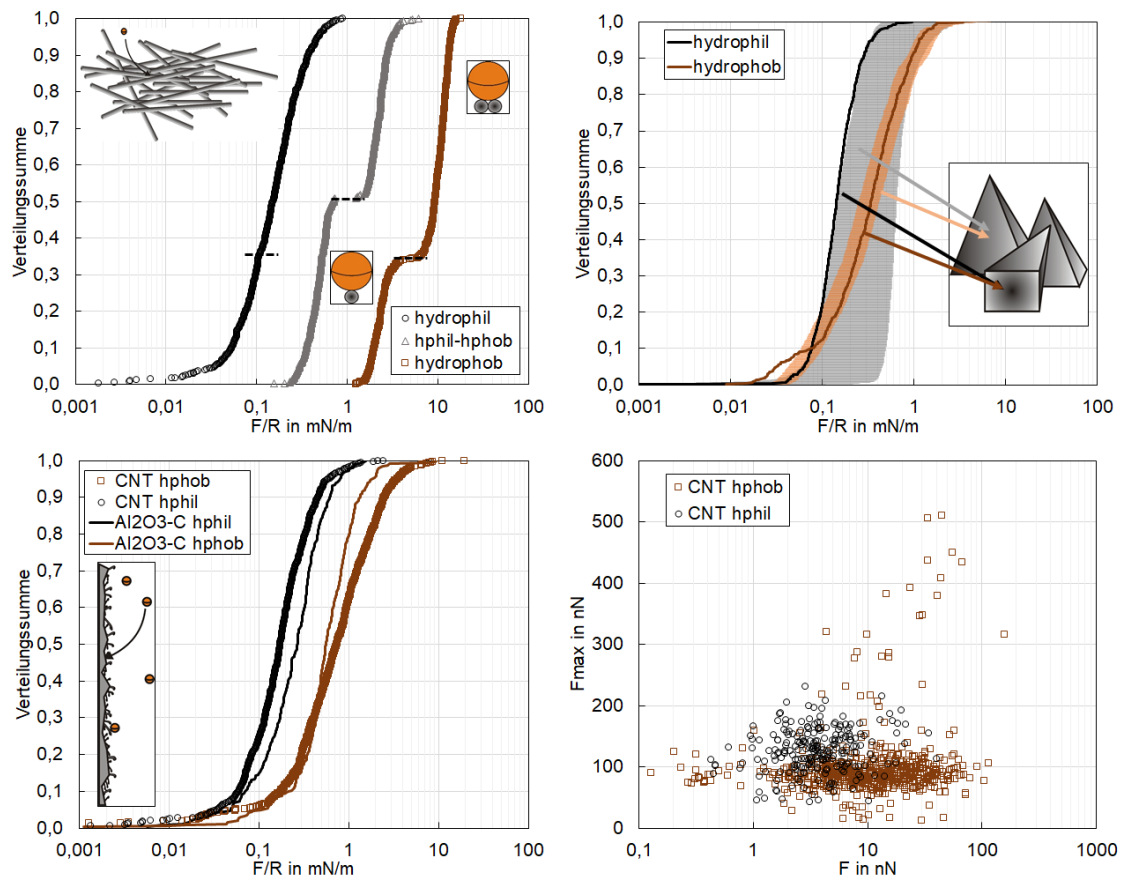


Abbildung 4.18: Ergebnisse ermittelte Haftkräfte für zwei verschiedene Schütt-schichtvarianten der Metallschmelzefilter. Links: Verteilungen bei Variation der Faseranzahl und Benetzung, rechts: Verteilungen bei Variation von Fläche und Benetzung

Die Pyramiden zeigen hinsichtlich der Haftkraftverteilungen im hydrophoben Fall keine Unterschiede bezüglich Grund- und Mantelfläche, auch konnte nach erfolgreichem Experiment an der halbtechnischen Anlage beobachtet werden, dass sich Modellpartikel gleichermaßen an Mantel und Grundfläche abgeschieden haben. Die Pyramiden wurden als Schüttung oberhalb der Filter aufgegeben. Bei den CNT-funktionalisierten Filtern zeigt sich im unbeschichteten Fall eine Verringerung der Haftkraft aufgrund der höheren Rauheit, allerdings lässt sich eine leichte Erhöhung für die oberen 60 % der Verteilung im Falle „hydrophob“ feststellen. Um auszuschließen, dass es sich dabei um eine mögliche Deformation der Nanotubes handelt, wurde auch hier die Anpresskraft F_{max} über der Haftkraft F aufgetragen, wobei sich die CNTs als recht stabil erwiesen. Es ist denkbar, dass während der Anlaufzeit des Filtrationsprozesses die CNTs einige Inklusionspartikel zurückhalten, welche schließlich an der Filtermaterialoberfläche abgeschieden werden.

4.3.3 Nachbetrachtung zu den Ergebnissen des Modellsystems

Zunächst sei erwähnt, dass in obigen Ausführungen aufgrund des ähnlichen Chemismus vieler Filtermaterialproben die HAMAKER-Konstanten und damit unterschiedlich stark wirkenden VAN DER WAALS-Kräfte bei den unbeschichteten Proben nicht berücksichtigt wurden, sondern allein der Rauheitsparameter. Außerdem nicht berücksichtigt wurde die zweite raue Oberfläche bei allen Systemen, d.h. die Auftragung über dem Rauheitsparameter erfolgte ausschließlich über der Rauheit der Filtermaterialoberfläche, was bei klassischen Modellierungsansätzen (z.B. Modelle nach RUMPF, HOFFMANN und FRITZSCHE) gängige Methode ist. Deshalb sind in Abbildung 4.19 Medianwerte in Korrelation zur HAMAKER-Konstanten (ohne Berücksichtigung der Rauheit) sowie zum summierten Rauheitsparameter $rms^* = rms_1 + rms_2$, der sich aus den Werten beider interagierenden Oberflächen ergibt, dargestellt. Ein linearer Zusammenhang zwischen HAMAKER-Konstante und Medianwert kann vermutet werden, jedoch ist das Bestimmtheitsmaß im Falle der hydrophilen Proben vergleichsweise niedrig. Bezug nehmend auf die kohlenstoffgebundenen Filtermaterialien lässt sich keine Tendenz erkennen. Der Einfluss der Rauheit scheint den Einfluss der HAMAKER-Konstanten also zu kompensieren.

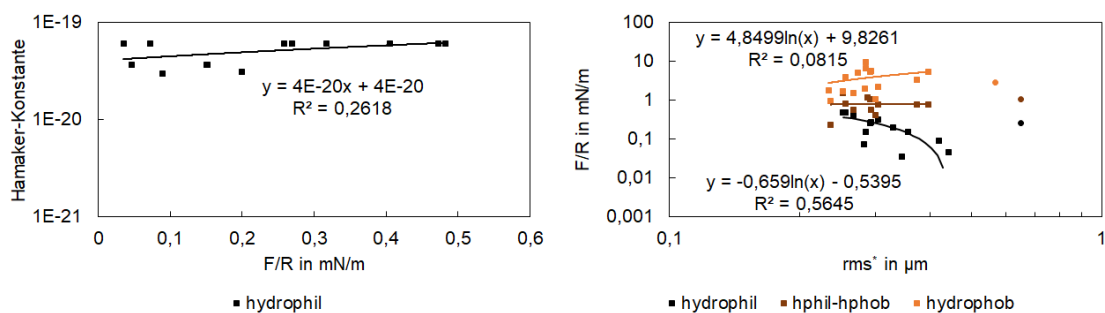


Abbildung 4.19: links: Auftragung der Medianwerte unbeschichteter Filtermaterialien über der jeweiligen HAMAKER-Konstanten, siehe Tabelle 3.7; rechts: Auftragung über $rms^* = rms_1 + rms_2$

Die dargestellten Ergebnisse in Hinblick auf Berücksichtigung des Rauheitsparameters der zweiten Oberfläche in Abbildung 4.19 zeigen, dass bei Annahme eines logarithmischen Zusammenhangs die Bestimmtheitsmaße sinken⁴. Dies kann mehrere Gründe haben: Die Rauheitsparameter der Partikel wurden nach parabolischer Glättung der AFM-Scans ermittelt, sodass die Krümmung der Partikeloberfläche das Ergebnis nicht beeinflusst und ein Median- rms -Wert aus den Einzelflächen bestimmt. Tatsächlich tritt die Partikelkrümmung aber auf und nur eine kleine Fläche interagiert mit der Filtermaterialoberfläche. Dies kann die Ursache der Abweichungen im hydrophilen Fall sein. Das sehr niedrige Bestimmtheitsmaß bei den hydrophoben Ergebnissen lässt darauf schließen, dass eine Berücksichtigung der Partikelrauheit nicht relevant ist, da sich Nanoblasen vorrangig auf dem Filtermaterial befinden, die Nanoblasenverteilung von der Rauheit des Filtermaterials abhängig ist und diese zu

⁴Die Korrelation mit anderen mathematischen Funktionen ergab größere Abweichungen

den allgemein größeren Kräften führen.

Bezogen auf den Einflussfaktor Rauheit bei Benetzungseigenschaften wie im Realsystem wurde geschlussfolgert, dass eine Aufrauung der Filteroberfläche durch gezielte Wahl der Ausgangspartikelgrößen oder eines Coatings nur bis zu einem gewissen Punkt zu höheren Adhäsionskräften führt. Es muss allerdings kritisch bemerkt werden, dass die dargestellten Verläufe der Haftkraft-Rauheitsparameter-Zusammenhänge nur für einen Rauheitskennwert einer definierten Interaktionsfläche angegeben wurden. Im Falle einer Variation der Partikel können deutlich verschiedene Interaktionsflächen entstehen (Kontaktpunkte Agglomerate, mögliches Pinning kleiner Blasen am Partikel oder Agglomerat), welche trotz Normierung der Kraft auf den Partikelradius nur unzureichend genau erfasst werden können: Die Trendlinien der Rauheitsparameter über der Interaktionsfläche besitzen unterschiedliche Anstiege (Vergleich Abbildung 4.7), was den Zusammenhang Haftkraft-Rauheitsparameter verändert. Zukünftig sollte daher der Fokus auf die Inklusionspartikel bzw. Agglomerate selbst (z. B. deren Größe, Krümmung und Rauheit) gelegt werden, um das Verhalten robust vorhersagen zu können. Insgesamt lässt sich sagen, dass sich durch gezielte Steuerung von Rauheit, starker Gasübersättigung und auch spezielle Filterdesigns die Adhäsionskraft recht stark beeinflussen lässt, was vorrangig den kleinen Bläschen geschuldet ist. Es muss aber ebenso festgehalten werden, dass bei ungünstiger Wahl der Prozessparameter dieses Feintuning recht stark kompensiert werden kann, d.h. dass die Strömung einen signifikanten Einfluss hat, was beispielsweise auch aus der Simulation hervorgeht. Kritisch sind Kontaktstellen ohne Kapillaren normal zur Strömungsrichtung, hier ist das Risiko einer Redispergierung hoch.

Wasser mit seiner vergleichsweise hohen Oberflächenspannung liegt deutlich unter den Werten von Metallschmelzen und weist einen stark polaren Charakter auf. Daher können die hier dargestellten Ergebnisse und Vermutungen hinsichtlich Wasserverarmungsschicht durch Strukturierung bzw. einer Anreicherung von Gas an der Grenzfläche nur unzureichend genau den Sachverhalt bei Metallschmelzen wiedergeben. In Anbetracht dessen, dass gelöste Gase beispielsweise aufgrund von Temperaturschwankungen nukleieren (i. d. R. an Oberflächen) und im Falle der Stahlschmelzefiltration bei der durch die carbothermische Reaktion Gas frei wird, ist im Realprozess auch mit Luftschichten und kleinen Bläschen an der Filter- bzw. Partikeloberfläche zu rechnen; eine direkte Übertragung der Modellergebnisse ist dennoch schwierig. Eine direkte Messung mit Metallschmelzen bleibt jedoch mit den vorhandenen Mikroskopen bereits aufgrund der Methode der Detektion einer Cantileververbiegung unmöglich.

Ein wesentlicher, weiterer Kritikpunkt hinsichtlich der Übertragbarkeit der Ergebnisse aus dem Modellsystem sind die unterschiedlichen Temperaturen von Realprozess und Modellsystem, welche z. B. die Gaslöslichkeit aber auch VAN DER WAALS-Wechselwirkungen aufgrund stärkerer Fluktuation oder Änderung des Oberflächenchemismus sowie Materialfestigkeiten der Filter(oberfläche) ändern. Die bisherige Datenlage ist diesbezüglich schlecht, Aussagen widersprüchlich [397, 401, 402]. Die einzige Angabe einer HAMAKER-Konstanten von Keramik mit Zwischenmedium Metallschmelze geben COURNIL et al. [367] für Al_2O_3 und Stahl; der Wert beträgt $1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und ist damit z.T. deutlich höher als PTFE- H_2O -PTFE oder Al_2O_3 - H_2O - Al_2O_3 , es ist aber unklar welche Approximation, welche optische Daten bei

welcher Temperatur zur Berechnung verwendet wurden, was den Wert sehr fragwürdig macht. Dass eine VAN DER WAALS-Kraft für die Adhäsion zwischen zwei Oberflächen mit Schmelze notwendig ist, zeigten HAUSTEIN et al. [403], allerdings nutzten sie die Angabe von COUNIL.

4.3.4 HT-Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop

Ebenfalls im Modellsystem nicht berücksichtigt wird eine Sinterung bzw. das vorangehende Aufschmelzen der partikulären Verunreinigungen an der Filtermaterialwand, was einen qualitativen Vergleich mit der Stahlschmelzefiltration unmöglich macht. Aus diesen Gründen wurden mit dem Hochtemperatur-AFM kraftspektroskopische Messungen durchgeführt, die zum einen das Verhalten der VAN DER WAALS-Kräfte unter erhöhten Temperaturen beim Alumina-System und zum anderen das Aufschmelzen eines Modellpartikels aus Polystyrol untersuchen. In beiden Fällen wurden sehr glatte temperierte Proben (mit Alumina beschichteter Si-Wafer und blanker Si-Wafer) verwendet, um den Einflussfaktor Rauheit so gering wie möglich zu halten. Es wurden über einen breiten Temperaturbereich pro Messlauf 20 Kraftabstandskurven aufgenommen und das Rohsignal mit den zuvor bestimmten Parametern wie Detektorsensitivität und Federkonstante umgerechnet. Es wurden zwischen 2-6 Messreihen aufgenommen; diese Limitierung ist darauf zurückzuführen, dass sich der Messraum ebenfalls erwärmt und die kritische Temperatur nicht überschreiten darf. In Abbildung 4.20 sind Ergebnisse für das Alumina-System dargestellt.

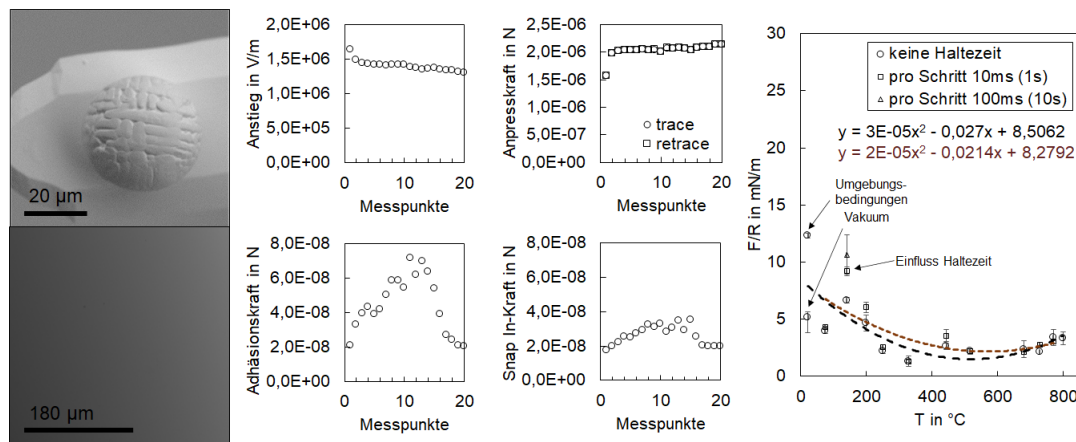


Abbildung 4.20: Links: REM-Aufnahmen der colloidal probe und des ALD-Substrats; Mitte: Anstieg Rohsignal sowie mittels MatLAB-Skript berechnete maximale Anpress-, Adhäsions- und Snap In-Kraft einer Beispielmessung bei 330 °C. Bezogen auf alle Messreihen sind Trends nicht erkennbar; rechts: Normierte Haftkraft in Abhängigkeit der Temperatur unter Hochvakuum mit Angabe des Konfidenzintervalls, wobei die schwarze Trendlinie die Haftkraftmessung unter Normalbedingung mitberücksichtigt. Die Fehlerbalken entsprechen den Konfidenzintervallen

Die beiden REM-Aufnahmen in Abbildung 4.20 links zeigen Partikel- und Substra-

toberfläche nach den Versuchen, wobei keine sichtbaren bzw. detektierbaren Veränderungen im Sinne eines Aufschmelzens oder Ablösens aufgetreten sind. Beispielhaft sind die Ergebnisse einer Einzelmessung bei 330 °C dargestellt⁵. Bei allen Messungen am HTAFM weicht die erste Kraftabstandskurve unabhängig von Umgebungsbedingungen, eingestellten Parametern und Systemen aus unbekannten Gründen von den weiteren Kurven ab, weswegen diese Werte nicht in die Berechnung einfließen. Es sind für die aufgetragenen Größen gewisse Schwankungen zu verzeichnen, allerdings konnte beobachtet werden dass sich mehrere Messreihen eines Temperaturegimes sowie über den gesamten Temperaturbereich kein Trend einstellt, d.h. diese Schwankungen sind eher auf die nicht völlig idealen Oberflächen zurückzuführen. Die vergleichsweise recht großen normierten Haftkräfte ergeben sich aufgrund des Zwischenmediums. Die Ergebnisse bei Temperaturen bis 800 °C sind der Abbildung 4.20 rechts zu entnehmen. Zu sehen ist zunächst, dass durch Anlegen des Hochvakuums die gemessene Haftkraft verringert wird, da Adsorptionsschichten wie beispielsweise Wasser reduziert werden. Der peak bei 140 °C könnte sich aufgrund eines Verbrennens adsorbierten Dispergiermittels einstellen⁶. Bis etwa 730 °C nehmen die VAN DER WAALS-Kräfte leicht ab, danach kaum merklich zu. Die Beschränkung auf maximal 800 °C, welche deutlich zu niedrig für mögliche Sintertemperaturen bei Al₂O₃ sind, ergeben sich aufgrund der Eigenschaften der Drahtmaterialien am Scan-Kopf und der Stage des AFM. Eine Erklärung für die leicht sinkenden Kräfte könnte eine stärkere thermische Fluktuation der Elektronen aufgrund der höheren Temperaturen sein, was zu instabileren Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und damit geringeren Kräften führt. Durch Anwenden einer Haltezeit kann gezeigt werden, dass sich große Unterschiede bei 140 °C einstellen (was wiederum auf obige angenommene Verbrennung zurückzuführen ist), bei höheren Temperaturen steigen die Haftkräfte bei einer Haltezeit > 0 s weniger stark an. Für den Anwendungsfall Metallschmelzefiltration bedeutet dies vereinfacht, dass bei einer längeren Kontaktverweildauer die Haftwahrscheinlichkeit leicht steigt, d.h. auch bei größerer Strömgeschwindigkeit verbleiben die Inklusionspartikel an der Filterwand. Dies ähnelt dem Verhalten im wasserbasierten Modellsystem (Abbildung 3.8).

Um erste Aussagen treffen zu können inwiefern ein Aufschmelzen des Partikels an der Filteroberfläche die Haftkräfte beeinflusst -wie es bei Inklusionionspartikeln in Stahlschmelzen zu vermuten ist, da diese eher dendritische Strukturen aufweisen (siehe Kapitel 2.1.2)- wird aufgrund der Beschränkungen des HTAFM ein weiteres Modellsystem untersucht. Durch die hierfür verwendeten Polystyrolpartikel ($R = 13,075 \mu\text{m}$) konnte die Messdauer aufgrund der vergleichsweise geringen Schmelztemperatur bei vereinfachtem Messaufbau gefahrlos erhöht werden. Die Glasübergangstemperatur ist eine weitere charakteristische Temperatur einiger amorpher Kunststoffe wie PS, beschreibt den Übergang von sprödelastischem zu gummielastischem Verhalten und liegt im Falle von PS bei etwa $T_{\text{glas}} = 100 \text{ °C}$ ⁷ [404, 405]. Es setzt ein Fließbereich (plastische Verformung) ein, bis der Schmelz-

⁵Für jede Temperatur wurden mindestens drei Messreihen an verschiedenen Stellen aufgenommen.

⁶Die Verunreinigung mit Dispergiermittel wird nur angenommen; ein Nachweis über AFM-Scans war nicht eindeutig

⁷Die Glasübergangstemperatur ist von einigen Faktoren abhängig, z.B. molekulare Masse, Temperaturänderungsgeschwindigkeit

punkt ($T_m = 240 - 270 \text{ }^\circ\text{C}$) erreicht wird. Ausgehend von Kapitel 2.4.4 würde eine mögliche Sintertemperatur des Polystyrols im Bereich $T_s = 120 - 257 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen, wobei hier Größeneffekte außer Acht gelassen werden. In Abbildung 4.21 sind Ergebnisse der Hochtemperatur-Versuche mit Polystyrolpartikeln über den genannten Temperaturbereich dargestellt, wobei zu erwähnen ist, dass die Messungen oberhalb $T = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ nicht durchgeführt wurden, da das Limit des Verfahrenswegs erreicht war. Betrachtet man zunächst, wie sich die Haftkräfte ändern, wird ab Erreichen der Glasübergangstemperatur ein Anstieg der Haftkraft signifikant. Verglichen mit der theoretischen Berechnung von VAN DER WAALS-Kräften für das System PS-Vakuum-SiO₂ (der Si-Wafer weist unbehandelt eine gewisse oxidische Oberfläche auf) bei einem Mindestabstand von $L = 0,2 \text{ nm}$ liegen die experimentell ermittelten Werte bis etwa $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$ unterhalb dieses Werts (Abbildung 4.21 oben links), was auf kleine Rauheiten auf der Partikeloberfläche zurückzuführen ist. Die gemessene Haftkraft steigt anschließend kontinuierlich an und erreicht bei etwa $T = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ ihren Maximalwert, dem mehr als 20fachen im Vergleich zu Kräften unterhalb $T = 85 \text{ }^\circ\text{C}$.

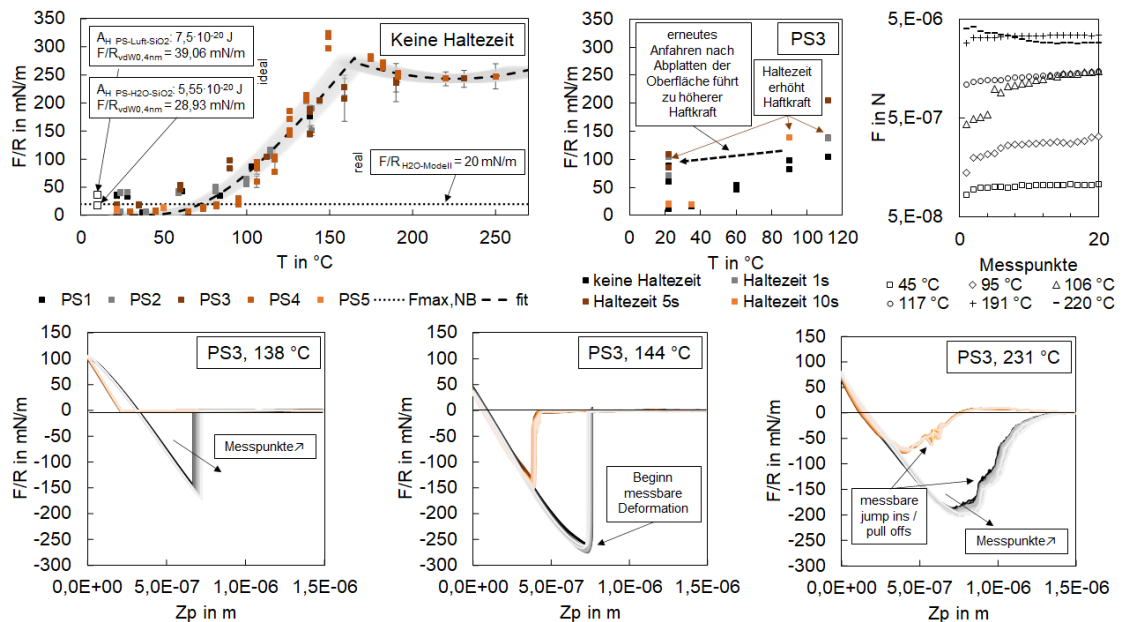


Abbildung 4.21: oben links: mittlere normierte Haftkräfte PS-Vakuum-SiO₂ über einen Temperaturbereich von $T = 22 - 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ohne Haltezeit; der Fit entspricht dabei bis $175 \text{ }^\circ\text{C}$ einer e -Funktion ähnlich dem Ansatz aus Kapitel 2.4.4; oben mittig: Einfluss einer Haltezeit; oben rechts: Beispieldatensatz einer Einzelmessreihe, Trends in Abhängigkeit von der Messpunktzahl sind unter Berücksichtigung aller Messreihen nicht erkennbar; unten: Beispiele Verläufe Kraftabstandskurven von Einzelmessreihen bei unterschiedlicher Temperatur mit charakteristischen Phänomenen

Zum Vergleich sind im Diagramm eine gestrichelte Linie mit dem im hydrophoben Modellsystem gemessenen Maximalkräften ($F/R_{\text{H}_2\text{O-Modell}} = F/R_{\text{max,NB}} = 20 \text{ mN/m}$) sowie berechnete VAN DER WAALS-Kräfte für PS-Luft-SiO₂ ($F/R_{\text{vdW0,4nm}}$)

= 39,06 mN/m) und PS-H₂O-SiO₂ ($F/R_{\text{vdW0,4nm}} = 28,93 \text{ mN/m}$) eingezeichnet. Es lässt sich für den Prozess Metallschmelzefiltration festhalten, dass Haftkräfte aufgrund plastischer Verformung bis hin zum Aufschmelzen stark zur Vermeidung einer Redispersierung beitragen können und die Ausbildung dendritischer Agglomerate trotz hoher Strömungsgeschwindigkeit verursachen können. Bei dem darauffolgenden leichten Abfall und sich einstellenden Plateau der temperaturabhängigen Haftkraft kann ein systematischer Fehler nicht völlig ausgeschlossen werden, da das verwendete Epoxidharz bei Testversuchen bei Temperaturen $> 200 \text{ }^\circ\text{C}$ degradiert. Allerdings sei auch zu erwähnen, dass sich das Harz bei Partikel-Wafer-Kontakt etwa $25 \text{ }\mu\text{m}$ oberhalb des beheizten Si-Wafers befindet und Polystyrol einen niedrigen Wärmeleitkoeffizient aufweist. Die kritische Temperatur wird bei überschlägiger Berechnung in Folge von Wärmestrahlung ebenfalls nicht erreicht. Bei der Analyse der Kraftabstandskurven zeigt sich eine Erhöhung der Snap In- sowie Pull Off-Distanzen mit steigender Temperatur, wobei die Pull Off-Punkte bis etwa $T = 138 \text{ }^\circ\text{C}$ sehr scharf ausgeprägt sind, bei $T = 144 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt erstmals verstärkt plastische Deformation bzw. Fließen auf, was am Abflachen des Pull Offs zu erkennen ist. Dieses Abflachen wird mit höherer Proben temperatur stärker und es können bei Temperaturen oberhalb $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ multiple Snap In- und Pull Off-Events beobachtet werden. Würde man das linear compliance regime bis zum Pull Off erweitern, würden die Haftkräfte deutlich höher liegen (für Partikel PS3 bei etwa $F/R = 437 \text{ mN/m}$ für $T = 190 \text{ }^\circ\text{C}$ und $F/R = 507 \text{ mN/m}$ für $T = 231 \text{ }^\circ\text{C}$; ein Beispiel, ab welcher Temperatur die Verformung bei PS-Partikeln signifikant wird, ist dem Anhang zu entnehmen). Es ist also naheliegend, dass sich aufgrund der geleisteten Verformungsarbeit infolge plastischer Verformung, Fließen bzw. Schmelzen in der Kontaktzone dieser Kurvenverlauf einstellt. Weiterhin sei zu erwähnen, dass auch im Fall der niedrig-schmelzenden PS-Partikel ein positiver Effekt bei Erhöhung der Haltezeit zu verzeichnen ist: Die gemessene Haftkraft steigt im untersuchten Temperaturbereich mit höherer Haltezeit an. Durch plastische Verformung (Abplatten) bei höherer Temperatur stellen sich beim erneuten Messen unter niedrigeren Temperaturen sogar höhere Haftkräfte ein, da sich die Kontaktfläche zuvor vergrößert hat. Eine Beispielrechnung von VAN DER WAALS-Kräften mit Partikel-AFM-Scans bei unterschiedlich geneigter Ebene ist im Anhang zu finden (Abbildung 7.20).

Da es für Haftkraftmessungen bei erhöhten Temperaturen mit Fließ- bzw. Schmelzeffekten momentan noch keine adäquaten Modelle zur Vorhersage gibt, soll eine approximierende Gleichung das Verhalten der PS-Partikel auf dem Si-Wafer beschreiben. Dazu wurde eine Kombination aus der klassischen Gleichung für Kapillarkräfte und der von KRUPP vorgestellten Haftkraft bei Sinterung (siehe Kapitel 2.4.4) gewählt. Da momentan noch keine Daten für andere Stoffe vorliegen und es sich eher um eine Approximation handelt, wird dieser Ansatz in diesem Kapitel gezeigt und nicht im Modellierungspart behandelt. Bei herkömmlichen Gleichungen, welche die Kapillarkraft beschreiben, wird i.d.R. von einer Flüssigkeit, welche nicht aus dem Material der beiden interagierenden Oberflächen besteht, ausgegangen. Im Falle des sich verformenden bzw. am Kontaktpunkt aufschmelzenden PS-Partikels auf dem beheizten Substrat besteht das Flüssigmateriel jedoch aus dem Partikel, weswegen eine reine Abhängigkeit der Oberflächenspannung, Partikelgröße und des Kontaktwinkels nicht ausreichend ist. Andererseits bezieht sich die Gleichung der Haftkraft

nach Sinterung auf eine entstandene Feststoffbrücke, weswegen dort σ_{zug} , S_0 oder auch t_{sint} einbezogen werden. Nutzt man nun die vereinfachten Zusammenhänge der Kapillarkraftansätze, nämlich die temperaturabhängige Oberflächenspannung sowie den ARRHENIUS-Ansatz beim Sinterkraftmodell (Kapitel 2.4.4), ergibt sich folgende Gleichung:

$$F = 2\pi R\gamma(T)e^{-\frac{C}{T}} \quad (4.5)$$

wobei T in Kelvin angegeben wird und $C = \frac{2E_A}{nk}$ entspricht. Zur Beschreibung der experimentellen Ergebnisse wird $R = 13,075 \mu\text{m}$ angenommen und aus temperaturabhängigen Oberflächenspannungswerten von [406] eine einfache Funktion $\gamma = f(T \text{ in K}) = -0,0774 \cdot T + 66,655$ berechnet⁸. C ergibt sich mit dem Datensatz aus Abbildung 4.21 für PS-Vakuum-SiO₂ zu $C = 4647 \text{ K}$, d.h. mit $n = 6$ und $m = 3$ (da laut MERSMANN [407] Volumendiffusion bei den meisten Kunststoffen der Transportmechanismus ist) ergibt sich für $E_A = 1,925 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ bzw. $E_A = 1,2 \text{ eV}$, was im gleichen Größenbereich wie beim Literaturwert für kleine Goldpartikel bei milden Sintertemperaturen liegt [319].

Neben der Kraftspektroskopie bestätigen topografische AFM-Scans der Partikel bzw. der Probenoberfläche die zuvor genannten Beobachtungen und Annahmen. Beispiele von AFM-Scans sowie die Ergebnisse nach Auswertung mit *ImageJ* sind in Abbildung 4.22 dargestellt. Die Glättung der Partikel erfolgte über Ableitung und Parabeldrift-Korrektur, wie in Kapitel 4.1.2 erläutert, wobei die Erstellung der Konturen aufgrund der ungenügenden Bildsegmentierungsergebnisse (Threshold) manuell durchgeführt wurde. Zu sehen ist, dass zwischen $T = 110 - 120 \text{ }^\circ\text{C}$ eine recht starke Abplattung auftritt, die mit einer relativ großen Kontaktfläche bzw. FERET-Durchmesser einhergeht und eine Erhöhung der Haftkraft bei kühleren Temperaturen aufgrund der Kontaktflächenvergrößerung zur Folge haben kann. Beim detektierbaren punktuellen Anschmelzen am Kontaktpunkt ab etwa $T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$ streuen die Kontaktflächen und FERET-Durchmesser relativ breit; hier sei zu erwähnen, dass gefüllte Symbole den reinen Kontaktflächen, hohle Symbole den insgesamt veränderten Oberflächen (z.B. bei Ringbildung, s.u.) entsprechen. Tendenziell steigt die Größe des interagierenden Partikelbereichs aber mit höherer Temperatur zu größeren Werten hin an. Ab etwa $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ tritt eine Art messbare Ringbildung ein, d.h. um den Kontaktbereich herum werden Verwerfungen sichtbar, die auf Materialfließen hindeuten. Die Kontaktpunkte beim Anschmelzen sind rau, was durch den Versuchsaufbau mit nur einer beheizten Oberfläche zurückzuführen ist, die Zirkularität sinkt beim Kontaktbereich bis etwa $T = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ab und steigt anschließend wieder an. Berechnete Zirkularitäten liegen zwischen $0,7 - 0,9$ für die gesamte interagierende Fläche. Bei „PS5“ wurde das Partikel mit einem niedrigen Setpoint auf der heißen Waferoberfläche für $t = 1 \text{ min}$ gehalten und anschließend der Strom zum Beheizen ausgeschaltet. Beobachtet werden konnte eine Verschiebung des Laserspots auf dem Detektor in Richtung „Bottom“ (also C-D, Vergleich Abbildung

⁸Kritisch zu sehen ist hier, dass sich die von MOREIRA angegebenen γ_{lv} -Werte zwischen $T = 180 - 220 \text{ }^\circ\text{C}$ bewegen, obwohl der Fit nur bis $T = 175 \text{ }^\circ\text{C}$ aufgrund der oben genannten Abflachung dargestellt ist. Datensätze mit einem niedrigeren Temperaturbereich waren allerdings nicht verfügbar. Der Fit ergibt für $T = 231 \text{ }^\circ\text{C}$ eine Haftkraft von $F/R = 504 \text{ mN/m}$, also eine Abweichung vom extrapolierten Wert um etwa $0,6 \%$

2.9), was attraktiven Kräften zwischen PS und SiO_2 infolge des auskühlenden und damit leicht schrumpfenden Wafers zuzuschreiben ist. Eine größere Fläche oder höhere Zirkularität der Interaktionsfläche ergab sich jedoch nicht.

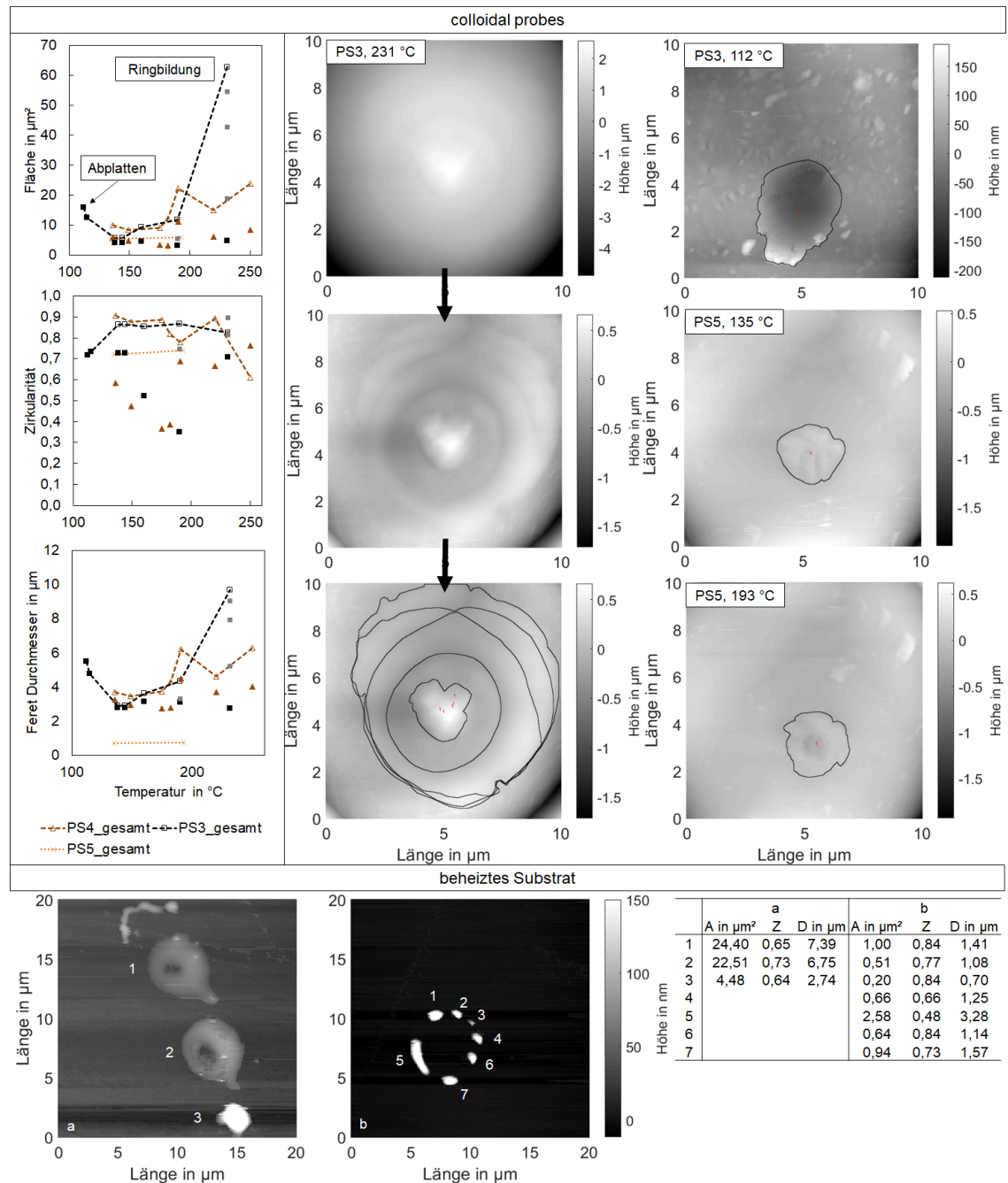


Abbildung 4.22: Oben: Ergebnisse der Partikelscans mit Beispielaufnahmen zweier PS-Partikel sowie ermittelten Flächen, Zirkularitäten und FERET-Durchmessern; unten: AFM-Scans der Si-Wafer mit colloidal probe-Rückständen nach den Haftkraftmessungen

Die experimentellen Ergebnisse der Halsoberfläche (Abbildung 4.22 oben links) unterscheiden sich um mehr als eine Zehnerpotenz wenn diese mit der in Gleichung

2.20 (Kapitel 2.4.4) angegebenen Gleichung berechnet werden (R entspricht dabei $R_1 = \frac{26,15}{2} \mu\text{m}$ wenn $R_2 = \infty$). Die Ursache liegt vermutlich am sich unterscheidenden Messaufbau, da bei den HTAFM-Versuchen nur der Wafer geheizt wird. Bei einer tatsächlichen Sinterung bzw. Aufschmelzen wären beide Materialien der gleichen Temperatur ausgesetzt, beide würden im einfachen Fall zur Volumendiffusion beitragen und ein Wegziehen, wie im Falle des HTAFM-Versuchs, würde nicht erfolgen. Eine approximierte Gleichung zur übersichtlichen Berechnung von S_{Hals} für die untersuchten Partikel ist $S_{\text{Hals}} = \frac{9}{4} \frac{\pi l_{\text{Ferret}}^2}{R_1}$, Tabellen mit den Ergebnissen zweier Polystyrol-Partikel finden sich im Anhang.

Auch wenn die Versuche unter hohen Temperaturen noch weit vom realen Prozess entfernt liegen, lässt sich zumindest festhalten, dass ein Abplatten, Sintern bzw. Aufschmelzen zu sehr hohen Haftkräften führt. Redispergierung ist eher bei anderen Haftkraftmechanismen, wie sie im wasserbasierten Modellsystem untersucht wurden zu vermuten, weswegen nachfolgend Ansätze zur Modellierung vorgestellt werden.

4.3.5 Zusammenfassung

Nachfolgend werden die wichtigsten Ergebnisse des Kapitels über Kraftspektroskopie auf den rauen Filtermaterialien zusammengefasst:

- Im Falle aller Filtermaterialien zeigt sich eine Erhöhung der Haftkraft, sobald mindestens eine Oberfläche schlecht benetzend ist, auch erfolgen erst hier Snap Ins was mit dem Auftreten von kleinen Blasen assoziiert wird. Eine Korrelation der Medianwerte der Haftkraftverteilungen mit den makroskopisch bestimmten Kontaktwinkeln kann erfolgen, allerdings ist die Streuung der Daten recht hoch.
- Die Tests der Haftkraftverteilungen auf WEIBULL-Verteilung zeigen zu einem recht hohen Anteil nicht signifikante Ergebnisse bei den unbeschichteten Filtermaterial- und Partikeloberflächen, bei Tests mit mindestens einer beschichteten Oberfläche werden diese aber häufiger abgelehnt, wobei durch optische Prüfung eine Kopplung zweier Phänomene, VAN DER WAALS- und Kapillarkraft vermutet wird. Tests auf Normal- bzw. Lognormalverteilung werden dagegen fast ausschließlich abgelehnt. Im Falle der untersuchten unbeschichteten Oberflächen könnte also unter zusätzlicher optischer Bewertung anhand von qq-plots davon ausgegangen werden, dass diese Haftkraftverteilungen WEIBULL-verteilt sind; der Lageparameter hängt also nur vom Rauheitsparameter ab.
- Der Rauheitseinfluss kann für hydrophile bzw. hydrophobe Systeme bei Verwendung des Medianwerts der Haftkraftverteilung über einen logarithmischen Zusammenhang beschrieben werden. Bis zu einem gewissen Punkt sinken die Haftkräfte mit steigendem Rauheitsparameter bei unbeschichteten Oberflächen, da hier nur VAN DER WAALS-Kräfte zur Haftung beitragen. Eine Erhöhung des Rauheitsparameters führt zu einer Verringerung der Kontaktfläche infolgedessen die Haftkräfte sinken. Konträr ist dies jedoch für hydrophobe

Oberflächen, hier steigt die Haftkraft mit zunehmendem Rauheitsparameter, da sich bspw. durch unzureichende Immersion der Flüssigkeit die Zahl, Größe und Stabilität der Nanoblasen erhöht.

- Der Rauheitseinfluss wurde vor allem auf die Rauheit des Filtermaterials bezogen. Wird die Rauheit der colloidal probes mitberücksichtigt, ergibt sich ein niedrigeres Bestimmtheitsmaß des Kraft-Rauheits-Zusammenhangs für Medianwerte; besonders signifikant ist dies für hydrophobe Systeme. Es wird daher angenommen, dass sich die Nanoblasen vorrangig am Filtermaterial befinden.
- Im Falle einer Erhöhung des Gasübersättigungsgrades über Temperaturgradient, respektive Solvent Exchange lassen sich Haftkräfte auf glatteren sowie raueren Filtermaterialien erhöhen, wobei Haftkraftverteilungen zweier unterschiedlich rauer Filtermaterialien nach dem Solvent Exchange nahezu gleich verlaufen. Bei reiner Immersion sowie Temperaturgradient wurden höhere Haftkräfte für das rauere Filtermaterial beobachtet.
- Makroskopische Sondergeometrien können verwendet werden, um die Filtrationseffizienz weiter zu steigern. Haftkraftverteilungen zeigen hier, inwiefern dies möglich ist bzw. welche Wirkung erzielt wird.
- Haftkraftmessungen unter erhöhten Temperaturen bis $T = 800\text{ }^{\circ}\text{C}$ zeigen, dass im Falle von Aluminapartikeln in Hochvakuum keine messbaren Sinter- oder Abplattungseffekte auftreten; die Haftkräfte nehmen sogar leicht ab.
- Abplattung / Aufschmelzen bzw. Sintern wurde mittels PS-Partikel als Modellpartikel im Hochvakuum realisiert. Es zeigt sich ein exponentieller Anstieg der Kraft bis auf das 20fache der Haftkraft bei Raumtemperatur, wobei charakteristische Abplattung bzw. Schmelzzonen im Kontaktbereich des Partikels mit dem AFM detektiert werden konnten. Durch stärkeres Aufschmelzen verändert sich auch die Kraftkurve selbst, da Deformationsarbeit geleistet wird. Infolgedessen steigt die Haftkraft des Pull Offs nicht weiter an.
- Da Messungen im Realsystem bei realen Betriebsbedingungen derzeit nicht möglich sind, sind quantitative Ergebnisse aus dem Modellsystem zunächst nur qualitativer Natur. Eine grundlegende Korrelation wurde beim Vergleich der Haftkraftdaten mit Ergebnissen aus Simulation und Experiment (Wassermodell, halbtechnische Anlage SFB920) nachgewiesen.

5 Modellierung

Im Modellierungsteil erfolgen zunächst Berechnungen nach bekannten Modellen unter Einbeziehung von Retardation im Falle der VAN DER WAALS-Kraft. Im Anschluss erfolgt eine Analyse der Veränderung der HAMAKER-Konstanten bei Variation von Schichten und -dicken sowie Zugänglichkeit zu nanobubbles. Das Schichtenmodell von DAGASTINE wird bezüglich der Anwendbarkeit bei rauen Oberflächen geprüft. Schließlich wird mithilfe der Modelle von DAGASTINE und COOPER ein „virtuelles“ 2D Mapping durchgeführt und die Ergebnisse beispielhaft mit den Messdaten unbeschichteter bzw. beschichteten Filtermaterialproben ohne Kapillareffekte verglichen.

Kapillarkräfte werden nach bekannten Modellen berechnet und den Messdaten gegenübergestellt. Es erfolgt eine Analyse der Blasengrößen sowie eine Betrachtung der Partikel-Blase-Kontakte, wodurch eine Anpassung der Kapillarkraftberechnung erfolgt. Abschließend werden Kapillarkräfte mit Rauheitsparametern korreliert.

5.1 Berücksichtigung von Retardation bei gängigen van der Waals-Kraftmodellen auf rauen Oberflächen in der Mechanischen Verfahrenstechnik

Wie in den Kapiteln 2.4 und 3 gezeigt, spielt Rauheit und die damit verbundenen Änderungen von Distanz und Kontaktfläche eine maßgebliche Rolle bei der Berechnung der VAN DER WAALS-Kraft. Dies ist beispielhaft für $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ im Diagramm oben links in Abbildung 5.1 gezeigt: Die auf den Radius normierte VAN DER WAALS-Kraft im Falle ideale Kugel - ideale Platte nimmt mit zunehmendem Abstand ab; sie würde bei einem Partikel von $15\text{ }\mu\text{m}$ Radius nach etwa 8 nm nur noch 1 nN betragen. Zum Vergleich ist der Kraftverlauf bei Berücksichtigung von Retardation (schwarze Kurve) aufgetragen. Wie zu erwarten fällt sie mit zunehmender Distanz steiler ab, so beträgt die Abweichung im Sinne eines Vergleichs des Wertes mit Retardation zum Wert ohne Retardation bei 1 nm $3,9\%$, bei 10 nm $44,5\%$, bei 100 nm $88,0\%$ und bei 1000 nm $94,1\%$. Vergleicht man die Mediane der Messwerte mit dem idealen Fall, würde die Minstdistanz zwischen $3,6 - 13,1\text{ nm}$ liegen, was -verglichen mit der Wassermolekülgröße- unrealistisch hoch ist. Orientiert man sich stattdessen an realistischen Mindestabständen, werden die Haftkräfte deutlich größer als dies experimentell auf rauen Oberflächen nachgewiesen werden kann, weswegen die im Kapitel 2.4 vorgestellten Rauheitsmodelle eingeführt werden, wobei die Modelle nach RUMPF und RABINOVICH sowie das Modell nach HOFFMANN in Abbildung 5.1 gezeigt werden (oben Schemata, Diagramme zeigen normierte Kräfte).

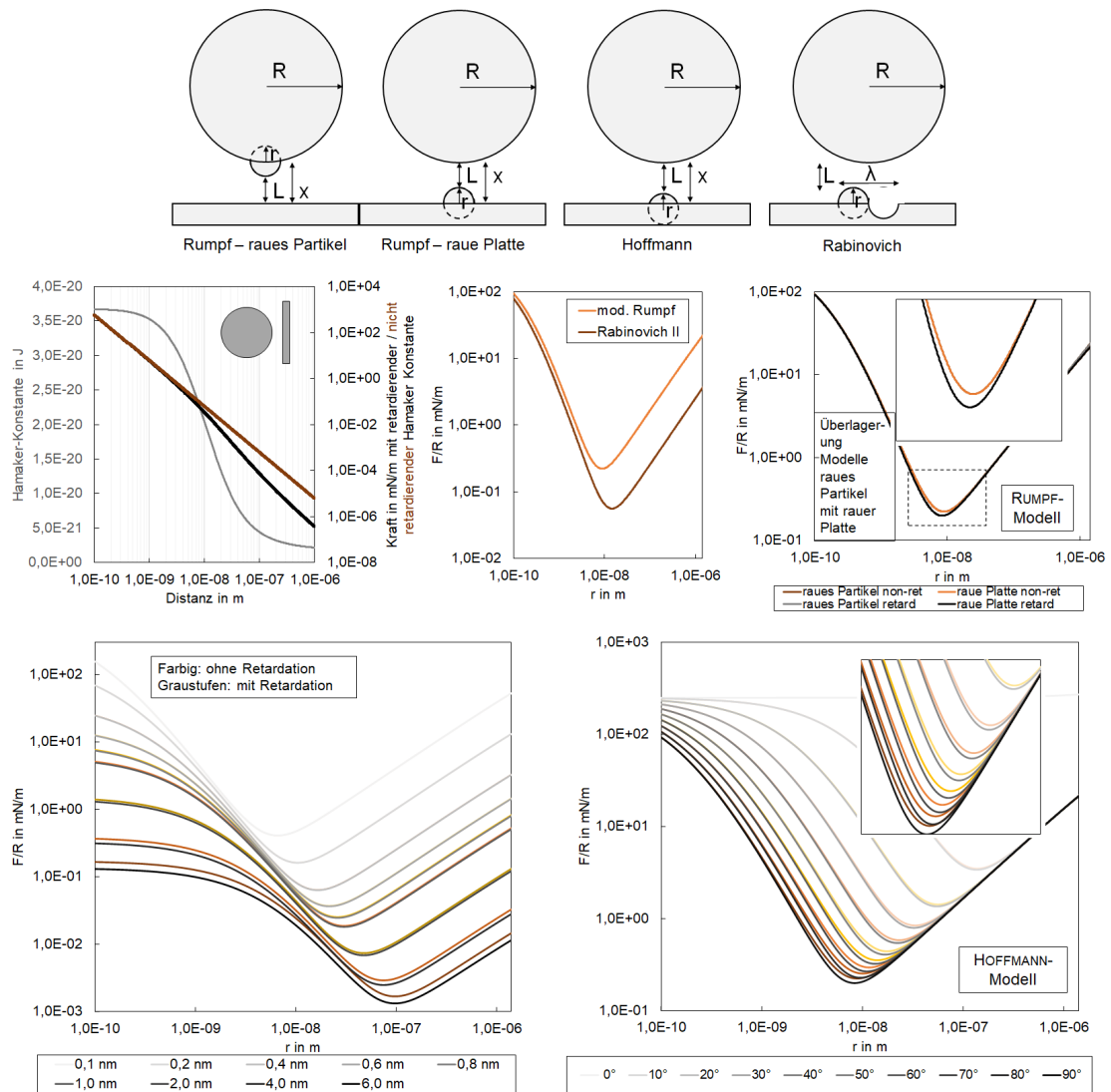


Abbildung 5.1: Oben: Schemata der genutzten Modelle mit Partikelradius R , Rauheitsradius r , Mindestabstand L , in Abhängigkeit von der Rauheitsgröße variabler Abstand Partikel-Platte x sowie peak-to-peak Distanz λ ; Diagramme oben links: VAN DER WAALS-Kraft im Falle retardierender (ebenfalls dargestellt) bzw. nicht retardierender HAMAKER-Konstante in Abhängigkeit vom Abstand; oben rechts: VAN DER WAALS-Kraft nach den beiden RUMPF-Modellen mit Mindestabstand $L = 0,157 \text{ nm}$, unten links: RUMPF-Modell bei Variation Mindestabstand; unten rechts: HOFFMANN-Modell bei Variation des Rauheitswinkels (halber Eintauchwinkel). Die farbigen Verläufe stellen den Fall von Berechnungen mit nicht retardierender HAMAKER-Konstante dar, die graustufigen berücksichtigen Retardation

Das modifizierte RUMPF-Modell entspricht dem ersten veröffentlichten Modell von Rabinovich (siehe dazu auch Tabelle 2.12) mit $r = 1,485 \text{ rms}$, RABINOVICH II einem angepassten Modell, bei dem die obere Integrationsgrenze zur Bestimmung

des Rauheitsparameters rms angepasst wurde. RABINOVICH II ergibt sich zu

$$F_{vdW,RabinovichII} = \frac{A_{H123}R}{6L^2} \left(\frac{1}{1 + \left(\frac{32Rk_1rms}{\lambda^2} \right) + \frac{1}{\left(1 + \frac{k_1rms}{L} \right)^2}} \right) \quad (5.1)$$

mit $k_1 = 1,817$, wobei hier aber $\lambda = 4r$ mit $r = 3,634 rms$ angenommen wird. Beim Vergleich des RUMPF- bzw. modifizierten RUMPF-Modells mit RABINOVICH II zeigt sich nicht nur eine Verringerung der VAN DER WAALS-Kraft im Falle des zweitgenannten Modells, sondern auch eine leichte Verschiebung des Minimums in Richtung größerer Rauheitsradien (mod. RUMPF: $0,22 mN/m$ bei $8,9 nm$ und RABINOVICH II: $0,06 mN/m$ bei $14,8 nm$). Beide Modelle werden im Anschluss zur Modellierung erprobt, wobei bislang keine Retardation berücksichtigt wird. Die Einbeziehung der Retardation könnte nur über den Zusammenhang von r und rms und der damit verbundenen Änderung der Mindestdistanz zum Bulkmaterial bestimmt werden. Dies soll hier aber außer Acht gelassen werden, da die Bestimmung der Rauheitswerte nicht nur anhand einer Rauheit bzw. gleichen Rauheiten erfolgt. Um dennoch grob die Veränderung der VAN DER WAALS-Kraft bei Berücksichtigung von Retardation abschätzen zu können, wurden retardierende HAMAKER-Konstanten beim RUMPF- und HOFFMANN-Modell berücksichtigt, indem getrennt voneinander die HAMAKER-Konstante zwischen Partikel und Rauheit konstant bzw. zwischen Partikel und Platte distanzabhängig für die Berechnung verwendet wurde. Für die beiden Modelle ergibt sich demnach mit $x = r + L$ bzw. $x = h + L$:

$$\begin{aligned} F_{vdW,Rumpf \ ret,rPlatte} &= \frac{A_{H123}(x)R}{6x^2} + \frac{A_{H123}(L)Rr}{6L^2(R+r)} \\ F_{vdW,Rumpf \ ret,rKugel} &= \frac{A_{H123}(x)R}{6x^2} + \frac{A_{H123}(L)r}{6L^2} \\ F_{vdW,Hoffmann \ ret} &= \frac{A_{H123}(x)R}{6x^2} + \frac{A_{H123}(L)Rr}{6L^2(R+r)} \end{aligned} \quad (5.2)$$

Der in Abbildung 5.1 im Diagramm oben rechts dargestellte Verlauf der VAN DER WAALS-Kraft wurde nach den RUMPF-Modellen mit und ohne Retardation berechnet. Zu sehen sind Abweichungen zwischen Modellen mit bzw. ohne Retardation im Bereich sehr kleiner Kräfte nahe des Minimums; der Minimalwert der Kraft mit Retardation ist um etwa 10 % geringer als das Minimum ohne Retardation. Auch der gewählte Mindestabstand L kann darüber entscheiden, wie groß Abweichungen zwischen Kraftverläufen mit bzw. ohne Berücksichtigung von Retardation sind. Die Abweichungen werden aber erst bei vergleichsweise großen Mindestabständen ($> 4 nm$) signifikant. Handelt es sich nicht wie beim RUMPF-Modell um eine halbkugelförmige Rauheit, sondern um ein Kugelsegment (HOFFMANN-Modell), verschiebt sich der Kurvenverlauf mit sinkender Höhe bei gleichem Rauheitsradius signifikant nach oben, das Minimum hin zu größeren Rauheitsradien, siehe Abbildung 5.1 unten rechts. Bereits aus der Abbildung erkennbar ist eine Zunahme der Abweichung zwischen keiner bzw. Retardation mit steigendem Rauheitswinkel, d.h. einer stärkeren Ausprägung der Rauheit bis hin zu $h = r$. Die Werte der Rauheitsradien in den Kraftminima sind bei Einbeziehung von Retardation geringfügig höher. Die quantitativen Werte sind in Tabelle 5.1 aufgelistet. Wird die Mindestdistanz, im Beispiel

für das RUMPF- bzw. modifizierte RUMPF-Modell nach RABINOVICH dargestellt, vergrößert, sinkt wie zu erwarten auch die Kraft, der minimale Rauheitswert bleibt aber konstant. Die Abweichungen werden zwischen den Kräften ohne bzw. mit Retardation mit höherem Mindestabstand größer, quantitative Werte sind ebenfalls in Tabelle 5.1 vermerkt.

Tabelle 5.1: Vergleich einiger Kraftminima und dazugehörige Rauheitswerte für das RUMPF- und HOFFMANN-Modell mit (mR) bzw. ohne (oR) Einbeziehung von Retardation sowie ermittelte Abweichungen aus Abbildung 5.1

RUMPF-Modell						
L_0 in nm	0,1	0,4	0,8	1,0	4,0	6,0
$F_{min,oR}$	0,408	0,064	0,025	0,019	0,003	0,002
$F_{min,mR}$	0,409	0,063	0,025	0,018	0,002	0,001
ΔF_{min}	-2,35E-03	9,96E-03	2,61E-02	3,41E-02	1,46E-01	2,13E-01
r_{min}	6,61E-09	1,66E-08	2,61E-08	3,02E-08	7,44E-08	9,66E-08
HOFFMANN-Modell						
α in °	10	30	50	60	80	90
$F_{min,oR}$	3,492	0,843	0,441	0,353	0,253	0,223
$F_{min,mR}$	3,391	0,794	0,407	0,323	0,228	0,200
ΔF_{min}	2,89E-02	5,81E-02	7,85E-02	8,68E-02	1,01E-01	1,06E-01
$r_{min,oR}$	1,36E-07	3,24E-08	1,68E-08	1,34E-08	9,55E-09	8,34E-09
$r_{min,mR}$	1,38E-07	3,33E-08	1,76E-08	1,41E-08	1,01E-08	8,76E-09
δr_{min}	-1,95E-02	-2,95E-02	-4,96E-02	-4,96E-02	-5,98E-02	-4,96E-02

5.2 Van der Waals-Kraft-Modelle für raue Oberflächen zur Beschreibung der experimentellen Daten

Am Beispiel von TiO_2 (und MR70, siehe dazu Anhang, Abbildungen 7.21 und 7.22) wird gezeigt, wie gut das modifizierte RUMPF- sowie RABINOVICH II-Modell mit den gemessenen Haftkräften übereinstimmen. Dazu wurden die in Kapitel 4.1.3 ermittelten rms -Verteilungen verwendet und in die jeweilige VAN DER WAALS-Kraftgleichung nach Tabelle 2.12 bzw. Gleichung 5.1 eingesetzt; es ergibt sich also eine Kraftverteilung. Es werden für die herkömmlichen Modelle nicht retardierende HAMAKER-Konstanten genutzt, wobei für das Beispiel mit der TiO_2 -Probe ein Alumina-partikel verwendet wurde, sodass $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-TiO}_2$ gilt. Die rms -Werte der Filtermaterialoberflächen liegen eher im oberen angegebenen Gültigkeitsbereich der RABINOVICH-Modelle und teilweise deutlich darüber hinaus. Die Ergebnisse für TiO_2 sind in Abbildung 5.2 dargestellt, wobei die rms -Verteilung der beiden kleinsten Kontaktflächen ($1,25^2 \mu\text{m}$ und $2,50^2 \mu\text{m}$) entweder aus allen AFM-Aufnahmen einzeln bzw. gemittelt ($1,25^2 \mu\text{m}$) verwendet werden sowie die Mindestdistanzen variiert werden. Es sei allerdings erwähnt, dass hier ohne Einbeziehung von Retardation gerechnet wurde. Das hier dargestellte RABINOVICH II-Modell nutzt einen Kompromiss aus den in [338] angegebenen Zusammenhängen: $k_1 = 1,817$, wobei $r = 1,485 \text{ rms}$ bei $\lambda = 4r$ verwendet wird. Grund für dieses Vorgehen ist der

deutlich bessere Fit auf experimentelle Daten, auch für MR70, als bei Nutzung von $r = 3,634 \text{ rms}$ (siehe Abbildung 7.22).

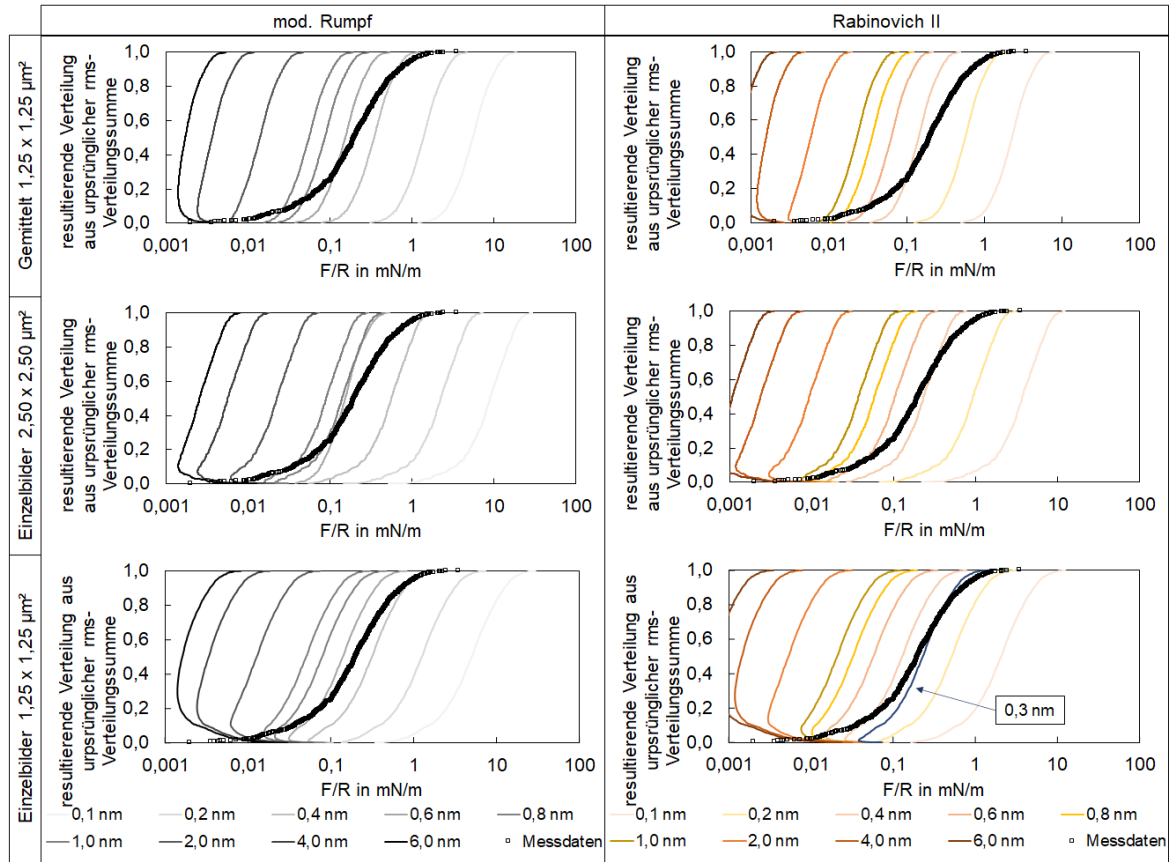


Abbildung 5.2: Haftkraftverteilungen von TiO_2 unter Variation des Mindestabstands für das modifizierte RUMPF-Modell bzw. das zweite von RABINOVICH veröffentlichte Modell, wobei die aus Kapitel 4.1.3 bestimmten Werte verwendet und ebenfalls die experimentellen Ergebnisse dargestellt wurden

Die Abbildung 5.2 zeigt, dass die beste Übereinstimmung für das RABINOVICH II-Modell bei Verwendung von Einzel-*rms*-Verteilungen der kleinsten Kontaktflächen ($1,25^2 \mu\text{m}^2$) erzielt wird, wobei der Mindestabstand $0,3 \text{ nm}$ beträgt. Bei MR70 führt die *rms*-Verteilung einer noch geringeren Kontaktfläche ($0,625 \mu\text{m}^2$) zu deutlich besseren Ergebnissen als bei TiO_2 (siehe Abbildung 7.21), was darauf zurückzuführen ist, dass ein anderes Partikel mit variierendem Kontaktbereich verwendet wurde. Außerdem liegt die passende Mindestdistanz hier bei $0,2 \text{ nm}$. Abweichungen treten in beiden Beispielen v.a. bei den unteren 20 % sowie den oberen 10 % auf. Retardationseffekte nicht zu berücksichtigen kann ein Grund für die Abweichungen im unteren Bereich sein und wird daher unter Verwendung eines exakteren Modells nachfolgend berücksichtigt. Auch die sehr stark vereinfachte Form der Rauheit sowie die Annahme dass nur eine der beiden Oberflächen rau ist führt zu Fehlern. Im Kapitel 4.1.1 wird bereits darauf eingegangen, dass auch die Annahme einer Gültigkeit der DERJAGUIN-Approximation angezweifelt werden sollte, was später in

Abbildung 5.5 nochmals bildlich dargestellt und erläutert wird. Werden die *rms*-Verteilungen der einzelnen AFM-Scans gemittelt, werden vor allem sehr glatte bzw. sehr raue Werte nur noch unzureichend berücksichtigt, welche aber in der Haftkraftverteilung aufgrund der geringeren Messwertzahl deutlicher hervortreten. Das modifizierte RUMPF-Modell liefert für TiO_2 und vor allem für MR70 vergleichsweise deutlich schlechtere Übereinstimmungen, ist daher ungeeignet zur Beschreibung von VAN DER WAALS-Kräften auf sehr rauen Oberflächen. Interessant ist bei beiden Modellen die Kurvenform bei größer werdendem Mindestabstand für kleine *rms*-Werte, welche klar die Gültigkeitsgrenzen der RABINOVICH-Modelle aufzeigen¹. Dieses Verhalten ist bei RABINOVICH II signifikanter als beim modifizierten RUMPF-Modell, was formal auf den Zusammenhang von r und *rms* zurückgeführt werden kann.

Ausgehend von diesen Ergebnissen im unbeschichteten, d.h. hydrophilen System, können die passenden Parameter für k_1 , r und λ sowie der entsprechende Mindestabstand, verwendet werden, um die theoretischen Werte mit den experimentellen Ergebnissen im schlecht benetzenden System zu vergleichen. Damit ließe sich abschätzen, welcher Anteil an der Gesamtkurve rein von Material- H_2O -Material-VAN DER WAALS-Wechselwirkungen ausgeht. Wie bereits erwähnt, werden vereinfacht die optischen Daten von PTFE genutzt, auch wenn die Tabelle 4.7 zeigt, dass die aus Kontaktwinkeldaten bestimmte HAMAKER-Konstante geringer ist.

In Abbildung 5.3 sind Ergebnisse für MR70 und TiO_2 unter Verwendung der gleichen Parameter wie in Abbildung 5.2 dargestellt, wobei auch hier die *rms*-Verteilungen der einzelnen AFM-Scans verwendet wurden. Vergleicht man die Verteilungen für zwei PTFE-beschichtete Oberflächen mit den Messdaten bei hydrophobem Partikel und Filtermaterial, so lässt sich für MR70 und TiO_2 feststellen, dass nahezu kein Anteil der VAN DER WAALS-Kraft zu der experimentell ermittelten Haftkraftverteilung beiträgt, selbst wenn eine geringere Mindestdistanz als im hydrophilen Fall ermittelt, verwendet wird.

Ein deutlich größerer Übergangsbereich der Verteilungen wird stattdessen erzielt, wenn die HAMAKER-Konstante des Systems $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ bzw. $\text{TiO}_2\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ verwendet wird. Hier liegen bei MR70 die unteren 27 % der Messdaten im Übergangsbereich, bei TiO_2 etwa 34 %. Bei beiden Proben weisen die Kraftabstandskurven in diesen Bereichen keine Snap Ins auf und entsprechen dem Kurventyp A aus Abbildung 4.13, weshalb vermutet werden darf, dass keine Nanoblasen bereits auf der Oberfläche vorhanden sind oder sich gebildet haben und nur VAN DER WAALS-Kräfte als Adhäsionskräfte wirken. Wie bereits in Kapitel 3 erwähnt, werden die meisten Proben silanisiert, um ähnliche Benetzungseigenschaften wie im Realprozess zu generieren. Dass der Fall $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$ eintritt, ist nur bei einer unvollständigen Beschichtung mit Silan bei Partikel und Filtermaterial möglich. Silane neigen dazu, Polyschichten oder sogar sogenannte „Inseln“ zu bilden, außerdem kann das Al_2O_3 bei dünnen Silansichten weiterhin wirksam sein (siehe Kapitel 5.3). Spezielle Beschichtungsprozeduren welche eine Monoschichtbildung postulieren, beladen die Oberfläche nicht vollständig [408], sodass hydrophile Stellen zurückbleiben. Eine unvollständige Silanbeschichtung kann beispielsweise mittels MatLAB simuliert werden, im einfachsten Fall zwischen zwei planen Oberflächen. Natürlich führen die

¹Die *rms*-Daten liegen als Summenverteilung für die Berechnung vor, jedoch werden die daraus berechneten Kräfte nicht nach Größe sortiert

Realbedingungen zu deutlich komplexeren Verteilungen (denkbar sind z.B. dickere Schichten im Bereich von Vertiefungen, dünnere bei peaks und Kanten oder besagte Inselbildung), dies wird momentan aber nicht berücksichtigt.

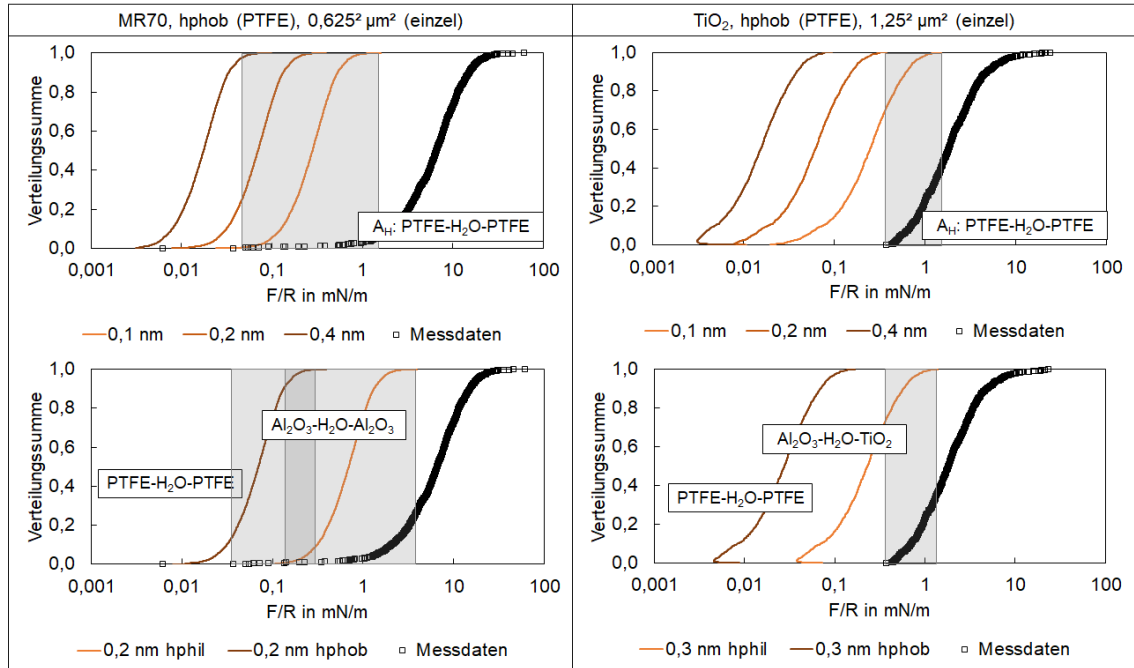


Abbildung 5.3: Haftkraftverteilungen hydrophober Filtermaterialien mit gleichzeitiger Auftragung theoretisch bestimmter Verteilungen; oben: Ergebnisse mit der HAMAKER-Konstanten von PTFE-H₂O-PTFE unter Variation der Mindestdistanz; unten: Vergleich der Verläufe beschichtet bzw. unbeschichtet bei der zuvor am besten übereinstimmenden Mindestdistanz im hydrophilen Fall. Es werden die *rms*-Verteilungen der Einzelbilder verwendet

Im in Abbildung [5.4](#) gezeigten Beispiel sind die Ergebnisse einer Aluminiumoxidoberfläche mit unterschiedlichem, monolagigem Bedeckungsgrad von Silanmolekülen (angenommene Dicke: 1 nm), hier vereinfacht als PTFE angenommen, gezeigt. Der Bedeckungsgrad folgt einer Gleichverteilung, bei der nur angegeben werden muss, mit welcher Wahrscheinlichkeit die Schicht auftritt. Die HAMAKER-Konstanten verteilen sich demnach zu PTFE-H₂O-PTFE mit dem kleinsten gewählten Abstand $Schichtdicke_{Wasser}$ (hier 0,1 nm), Al₂O₃-H₂O-Al₂O₃ mit dem maximalen Abstand $Schichtdicke_{Wasser} + 2 \cdot Schichtdicke_{PTFE}$ und PTFE-H₂O-Al₂O₃ mit dem Abstand $Schichtdicke_{Wasser} + Schichtdicke_{PTFE}$. Die MatLAB-Routine belegt die beiden interagierenden Oberflächen zwar mit einem gleichen Bedeckungsgrad, jedoch sind die Oberflächen nicht spiegelgleich, sodass die Anteile der HAMAKER-Konstanten vom Idealwert des Bedeckungsgrades abweichen (Bsp.: Bedeckungsgrad = 0,20; PTFE-H₂O-PTFE = 0,04 und Al₂O₃-H₂O-Al₂O₃ = 0,64). Die Konfidenzintervalle durch Abweichungen bei zufälliger Belegung der beiden Oberflächen mit dem gleichen Bedeckungsgrad belaufen sich für die jeweiligen Werte auf $\pm 0,001$.

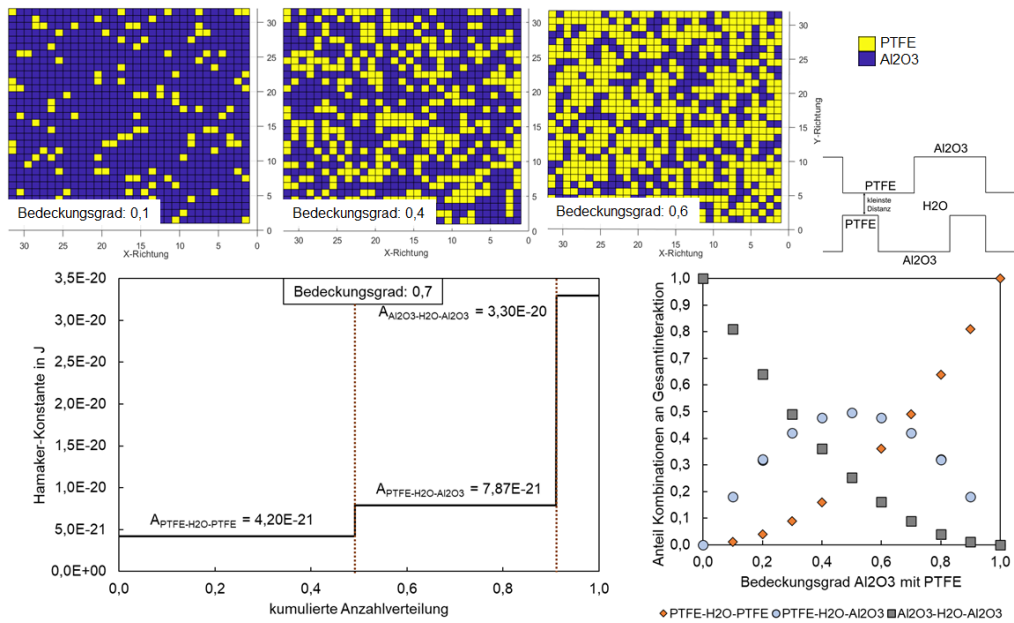


Abbildung 5.4: oben: Beispielausschnitte einzelner computergenerierter Oberflächen für verschiedene Bedeckungsgrade mit Skizze des kleinsten Abstands bei der Annäherung zweier solcher Oberflächen; unten: Beispiel Verteilung HAMAKER-Konstanten bei Bedeckung von 70 % und berechnete Anteile dieser über den vollständigen Bedeckungsgradbereich

Bezogen auf die Haftkraftverteilungsergebnisse aus Abbildung 5.3 lässt sich allerdings kein direkter Vergleich anstellen: Bei der Berechnung mit AFM-Daten wird eine gleichmäßige Bedeckung vorausgesetzt, d. h. die Abstände ändern sich nicht und letztlich ist die HAMAKER-Konstante des Aluminas und nicht PTFE ausschlaggebend. Die Simulation zeigt stattdessen auf, was mit den Topografiedaten und daraus resultierend den Haftkräften nach Beschichtung geschehen kann: Die Distanzverhältnisse ändern sich, sodass dies zu anderen Kraftverhältnissen führen kann. Das heißt, während PTFE-H₂O-PTFE bei Kugel-Platte² zu einer normierten Kraft von 69,9 mN/m führt, liegen die VAN DER WAALS-Kräfte aufgrund der größeren Abstände für PTFE-H₂O-Al₂O₃ bei 1,1 mN/m und für Al₂O₃-H₂O-Al₂O₃ bei 1,4 mN/m , also sogar noch niedriger, obwohl die HAMAKER-Konstante bei PTFE-H₂O-PTFE am niedrigsten ist.

Dass es tatsächlich Übergangsbereiche zwischen den Verteilungen, wie in Abbildung 5.3 gezeigt, gibt, kann demnach nur durch völlig unbeschichtete Kontaktbereiche ermöglicht werden. Solche Kontaktbereiche können, wie bereits mehrfach angedeutet recht variabel sein, Beispiele dafür sind in den Abbildungen 4.1 für Distanzen und nachfolgend in Abbildung 5.5 für ein weiteres Beispiel für VAN DER WAALS-Kräfte angegeben (siehe auch Anhang, Abbildung 7.23). Die Vorgehensweise entspricht prinzipiell der des COOPER-Modells, allerdings werden in dieser Arbeit Realdaten statt künstliche Oberflächen verwendet: Es wurden Partikel und Filtermaterial mittels CM-AFM abgescannt. Die AFM Scan-Daten wurden zunächst in

²Die Berechnung erfolgt nach Ermittlung der Energie für Platte-Platte über die DERJAGUIN-Approximation, angewandt weil hier von idealisierten Oberflächen ausgegangen wird

ein MatLAB-Programm eingelesen; ein künstliches Binning im Falle unterschiedlich großer Scan-Flächen kann erfolgen und der Mindestabstand sowie die HAMAKER-Konstante wurden definiert.

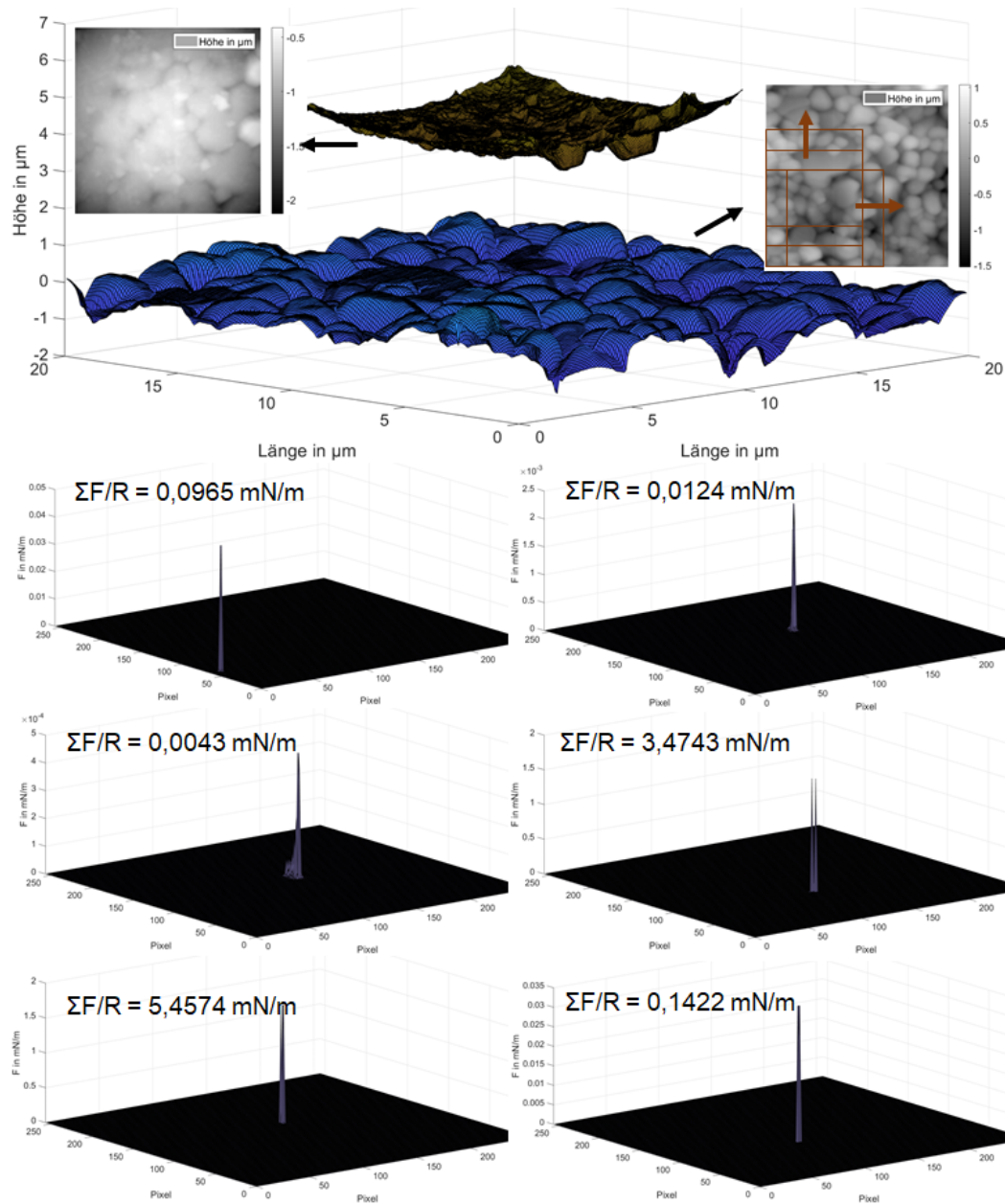


Abbildung 5.5: oben: Surf-Plot der beiden interagierenden Oberflächen mit 2D-Darstellungen von Partikel und Filtermaterial, $L = 0,2 \text{ nm}$. Da die Scan-Größen des Partikels $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und die der Oberfläche $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ betragen, wird die Filteroberfläche in Teilstücke zerlegt, wobei die Positionsdaten automatisiert geändert werden können; unten: VAN DER WAALS-Kraftergebnisse ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) von sechs zufällig gewählten Positionen, bei welchen die Partikel-Filter-Wechselwirkung berechnet wurde, mit Angabe der Gesamtkraft

Die Kraft berechnet sich nach virtuell erzeugtem „Kontakt“ aus der Summe der Pixelpaare und wurde auf den Partikelradius normiert. Da sich die Scan-Größen im gezeigten Beispiel unterscheiden, wurden beispielhaft sechs Positionen virtuell „angefahren“ und mithilfe der berechneten Abstände der Pixelpaare und der zuvor ermittelten HAMAKER-Konstante ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$) die Kraft berechnet. Die angegebenen normierten Kräfte stellen die aufsummierten Werte aller Pixelpaare dar. Zu sehen ist, dass der für die Haftkraft signifikante Kontaktbereich aufgrund der Rauheit beider Oberflächen nicht mittig, also am tiefsten Punkt des Partikels, liegen muss und es sich auch um multiple oder komplexere Kontaktpunkte handeln kann. Das zeigt wiederum aber auch, dass Modelle, welche sich auf die DERJAGUIN-Approximation stützen wie erwähnt eigentlich nicht zulässig sind. Als alternative Lösung könnten stattdessen die AFM-Scans mit dem COOPER- sowie DAGASTINE-Modell gekoppelt werden (Kapitel 2.4.5). Es ist allerdings darauf zu achten, dass die Auflösung der Scans sehr hoch ist, da die Pixelhöhe eine gewisse Fläche einnimmt, in welcher keine weitere Höhenvariation berücksichtigt wird. Mit dem DAGASTINE-Modell kann nicht nur Retardation berücksichtigt werden, sondern auch eine Gasschicht, beispielweise aufgrund einer Wasserverarmungsschicht oder sehr kleiner Nanoblasen.

5.3 Dagastines Modell in Kombination mit dem Cooper-Ansatz

DAGASTINE geht im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Modellen zur Beschreibung der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen einen anderen Weg: Die raue Oberfläche wird in Schichten zerlegt und miteinander verrechnet, wobei die idealisierten Schichten unterschiedliche optische Eigenschaften aufgrund von Rauheit aufweisen. Hierbei findet die LORENTZ-LORENZ-Gleichung Verwendung (Vergleich Kapitel 2.4.5). Bedenkt man die Bildgröße und Auflösung der AFM-Scans ($20^2 \mu\text{m}^2$ bei maximal 1024^2 pixel^2) und den bereits gezeigten Höhenbereich, wäre eine Verwendung der „Grob“-Scans zur Berechnung der optischen Mischdaten der Gesamtoberfläche unsinnig. DAGASTINE selbst verwendete in seiner Veröffentlichung [344] einen $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ -Scan einer relativ glatten Oberfläche ($R_{\text{ptv}} = 0,003 \mu\text{m}$). Gleichzeitig ist es durch diese Zerlegung in Schichten möglich, Coatings wie z.B. das verwendete Silan (mit Nutzung optischer Daten von PTFE) mitzubetrachten. Um die Anwendbarkeit des DAGASTINE-Modells zu erproben, wurde ein 100^2 nm^2 -AFM-Scan einer Filteroberfläche aus Aluminiumoxid im Kontaktmodus aufgenommen. Mittels MatLAB wurden dann künstlich 2 nm PTFE-Beschichtung aufaddiert. Der R_{ptv} -Wert des in Abbildung 5.6 dargestellten Scans entspricht $18,6 \text{ nm}$. Im Diagramm oben rechts wird dargestellt, wie sich die Anteile der Phasen Alumina, Beschichtung und Wasser über der Höhe ändern. Bis zu einer Höhe von etwa 7 nm liegt nahezu ausschließlich Al_2O_3 vor. Dass sich ein Peak bei der Beschichtung ausbildet (bei etwa $11,5 \text{ nm}$) ist darauf zurückzuführen, dass es zunächst einige wenige Poren gibt die virtuell beschichtet wurden, dann einen mittleren Höhenbereich in welchem der Großteil der Oberfläche mit Beschichtung liegt und nur vereinzelt Topografie-Spitzen auftreten. Dementsprechend füllt das Wasser die Leerräume aus.

Die Zerlegung der Oberfläche in Schichten unterschiedlicher Anzahl sowie die anschließenden Berechnungen analog zu DAGASTINES Vorgehensweise (Gleichungen 2.24 und 2.25) wurden ebenfalls über eine MatLAB-Routine realisiert. Schaut man sich zunächst nur die Nullfrequenzterme $\epsilon(0)$ in Abbildung 5.6 unten links (Gleichung 2.12) für zerlegte Oberflächen mit ein bis vier Schichten an, verzeichnen diese einen Sprung auf den höheren Nullfrequenzterm des Wassers bei immer niedriger werdender Höhe, steigen dann jedoch wieder an und nähern sich ab 20 Schichten (also 0,93 nm Dicke je Schicht) einer Grenzfunktion, die sich auch bei 50 Schichten nicht mehr signifikant ändert (0,372 nm). In DAGASTINES Veröffentlichung wird die raue Oberfläche sogar in 0,5 nm Schichtdicken zerlegt, was hier bei etwa 37 Schichten erreicht wäre. Sichtbar im unteren und oberen Höhenbereich sind nahezu konstante Verläufe. Diese führen bei der weiteren Verrechnung der Schichten zu Grenzwerten: D.h. das bei der Reihenentwicklung $\Delta_{c_{Nc_1}}$ aufgrund der geringen Unterschiede nur zwischen den Werten 0 bzw. 1 gesprungen wird, bis die letzte Schicht $\Delta_{c_{N1}}$ durch Berücksichtigung der reinen Phase einen von 0 bzw. 1 abweichenden Wert annimmt. Dies beeinflusst nachhaltig das Ergebnis der HAMAKER-Konstanten. Diese ist für drei Schichtanzahlen in Abbildung 5.6 unten mittig angegeben: Bei zwei Schichten wurde der ursprüngliche Wert auf 10,8 % der Konstante für ideal glatte Oberflächen, bei fünf Schichten auf 0,003 % und bei 10 Schichten auf 0,00003 % reduziert. Das ist unrealistisch und wird deshalb nicht weiter verfolgt.

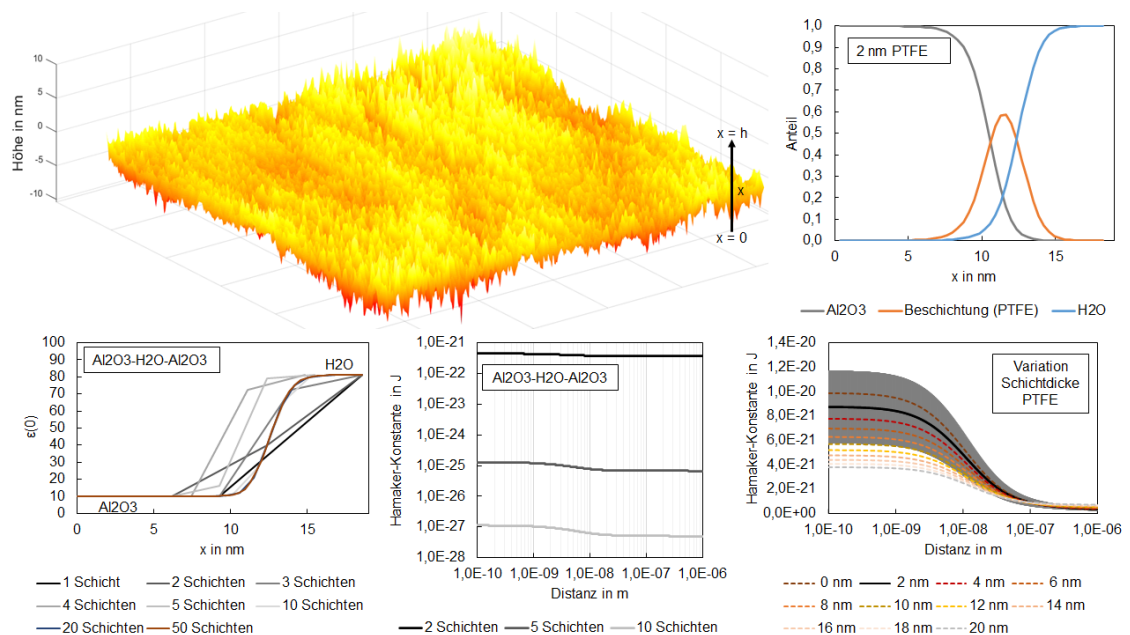


Abbildung 5.6: oben links: AFM-Scan einer 100x100 nm² großen Alumina-Fläche, oben rechts: korrespondierende Verläufe der Stoffanteile entlang der Höhe des Scans, unten: Nullfrequenzterme für verschiedene Schichtanzahlen und Verläufe der distanzabhängigen HAMAKER-Konstante

Eine andere Herangehensweise könnte darin bestehen, den kompletten Scan als eine Schicht zu rechnen, d.h. unterhalb des geringsten z-Wertes beginnt der Feststoff und oberhalb des größten z-Wertes das Fluid. Um einen Eindruck von der Variationsbrei-

te der ermittelten HAMAKER-Konstanten zu erhalten, sind in Abbildung 5.6 rechts unten der aus 11 Einzelscans gemittelte Verlauf (schwarze Linie) sowie das daraus resultierende Konfidenzintervall (grau hinterlegt) bei einer PTFE-Schichtdicke von 2 nm dargestellt. Der Vertrauensbereich ist gerade im relevanten Abstand signifikant groß und übersteigt den Einfluss der PTFE-Schichtdicke. Zusammengefasst kann also gesagt werden, dass diese Vorgehensweise durch diese systematische Problematik nicht zweckführend ist.

DAGASTINES-Modell mit Schichten ist prinzipiell deutlich exakter als die herkömmlichen Modelle, da retardierende HAMAKER-Konstanten beschichteter Materialien berechnet werden können. Ferner können auch vorhandene Luftschichten, wie sie bei hydrophoben Oberflächen auftreten, einbezogen werden. Deshalb soll zunächst gezeigt werden, wie sich die HAMAKER-Konstante für einfache Oberflächen (ideal glatt) mit variablen Luftschichtdicken ändert und anschließend inwiefern Beschichtungen diese Oberflächen beeinflussen. Daher sind die Verläufe der HAMAKER-Konstanten für Al_2O_3 -Luft- H_2O -Luft- Al_2O_3 sowie PTFE-Luft- H_2O -Luft-PTFE beispielhaft in den Abbildungen 5.7 und 5.8 dargestellt. Es wurden die gleichen mathematischen Parameter wie bei der Berechnung der idealen retardierenden HAMAKER-Konstanten für die Berechnung mit MatLAB gewählt und die Schichten wie bei DAGASTINE angegeben miteinander verrechnet (siehe Kapitel 2.4.5). Weiterhin wurden die Verläufe für beidseitiges bzw. einseitiges Wachstum von Luftschichten aufgetragen. In allen Fällen nimmt der Maximalwert der HAMAKER-Konstante mit zunehmender Dicke der Wasserschicht ab. Das ist, wie bereits in Kapitel 2.4.1 bzw. Abbildung 3.6 gezeigt, auf Retardation zurückzuführen. In allen Fällen zeigt sich ein konvergentes Verhalten mit Zunahme der Luftschicht(en)dicke, da der Einfluss des Feststoffs mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, wobei schließlich der jeweilige Wert für das System Luft- H_2O -Luft erhalten bleibt (siehe Anhang, Abbildung 7.24). Bemerkbar ist hingegen eine Verschiebung des Konvergenzpunktes in Richtung höherer Luftschichtdicken, wenn die Dicke der Wasserschicht zunimmt.

In Abbildung 5.7 bleibt die HAMAKER-Konstante für gleichmäßig wachsende Luftschichten positiv. Bei Wasserschichten ab etwa $> 0,5\text{ nm}$ ergibt sich zunächst ein signifikanter Abfall: Die HAMAKER-Konstante Al_2O_3 - H_2O - Al_2O_3 ist positiv, Al_2O_3 - H_2O -Luft jedoch negativ (siehe Tabelle 3.6). Vorhandene Luftschichten zwischen Al_2O_3 und H_2O führen aber auch zu attraktiven Wechselwirkungen, die die anderen beiden Fälle beeinflussen. Bei einer einseitigen Zunahme der Luftschichtdicke ergeben sich für Wasserschichtdicken $> 0,5\text{ nm}$ und $< 2,0\text{ nm}$ zunächst sogar negative HAMAKER-Konstanten, was wiederum auf ein günstiges Verhältnis Al_2O_3 - H_2O -Luft rückführbar ist. Mit zunehmender Luftschichtdicke überwiegt aber der vorwiegend einseitig wirkende positive Al_2O_3 -Luft- H_2O -Anteil. Beträgt die Wasserschichtdicke 5 nm , fällt die zunächst positive HAMAKER-Konstante mit zunehmender Schichtdicke in den negativen Bereich ab, weil hier schließlich Al_2O_3 - H_2O -Luft wirkt. Bei PTFE-Luft- H_2O -Luft-PTFE hingegen bleiben die HAMAKER-Konstanten stets positiv, sie steigen mit größerer Luftschichtdicke an, da die Anteile PTFE- H_2O -Luft bzw. Luft- H_2O -Luft (siehe Abbildung 3.6) wirksam werden. Unterschiede ergeben sich aber bei einem ein- bzw. zweiseitigen Wachstum der Luftschicht: Bei einseitigem Wachstum ist die konvergierte Konstante niedriger, der Einfluss Luft- H_2O -Luft ist geringer.

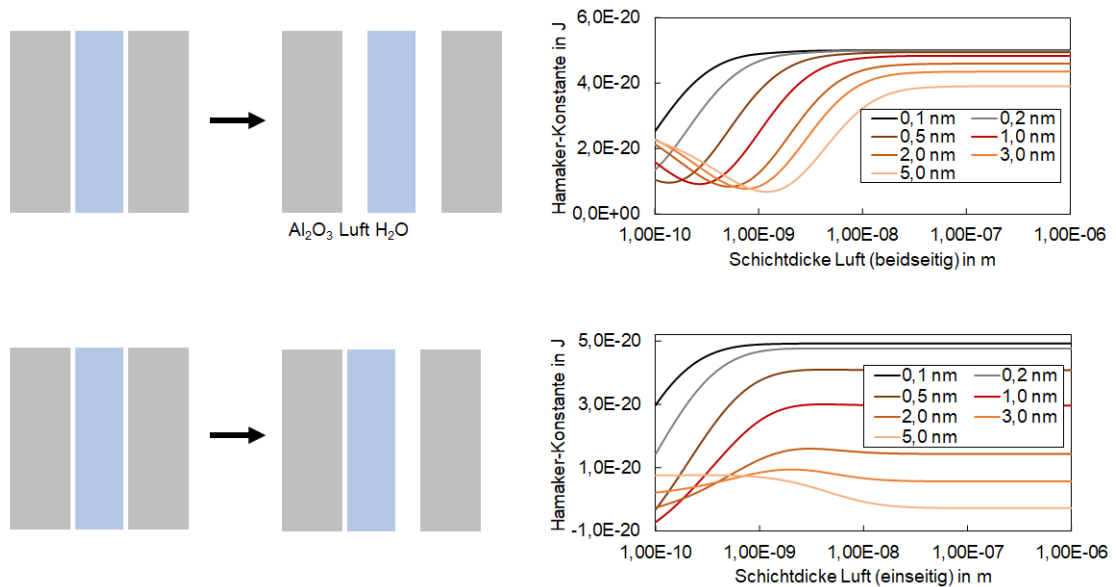


Abbildung 5.7: oben: Beidseitig gleich variabel dicke Luftschicht auf einer Al_2O_3 -Oberfläche; unten: Einseitig variabel dicke Luftschicht (fixe Seite 1 nm); die Wasserschichtdicke variiert zwischen 0,1 nm bis 5,0 nm

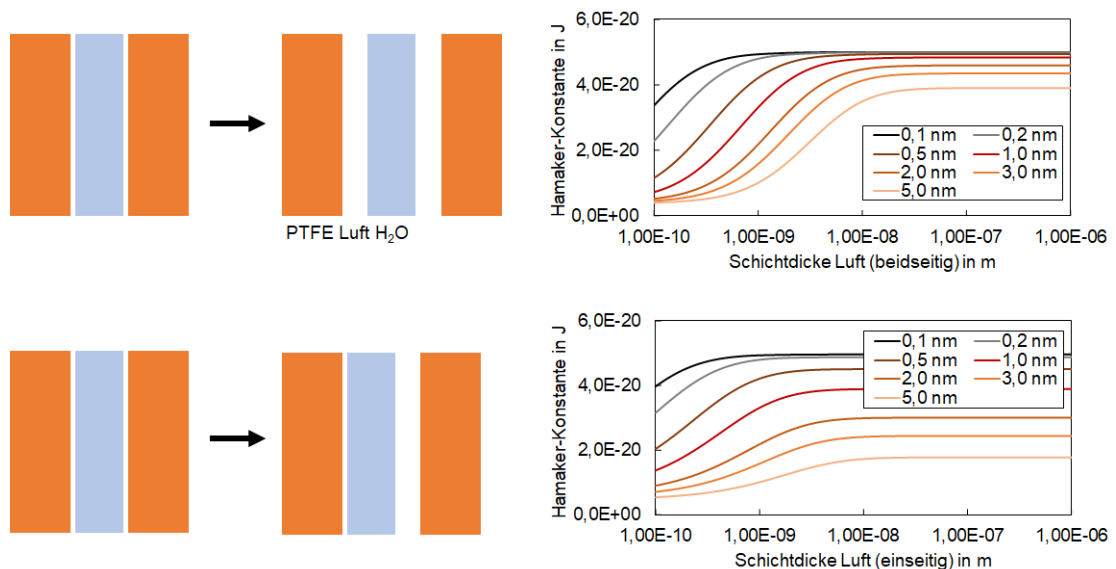


Abbildung 5.8: oben: Beidseitig gleich variabel dicke Luftschicht auf einer PTFE-Oberfläche; unten: Einseitig variabel dicke Luftschicht (fixe Seite 1 nm); die Wasserschichtdicke variiert zwischen 0,1 nm bis 5,0 nm

In [Abbildung 5.9](#) sind im Anschluss an die beiden vorgestellten Systeme die Fälle für beschichtete Aluminiumoxidoberflächen, wie sie bei den Haftkraftmessungen vorkommen, dargestellt. Dadurch kann ein Eindruck gewonnen werden, inwiefern eine dickere oder dünnere PTFE- bzw. Luftschicht Auswirkungen auf die resultierende HAMAKER-Konstante hat, was von Interesse bei der Festlegung der Parameter der späteren Modellierung mithilfe der AFM-Daten ist. Im Vergleich zu unbeschichteten

Al_2O_3 -Oberflächen fallen die HAMAKER-Konstanten nur im Falle größerer Wasserschichten (5 nm) ab, wenn auch nur leicht, bei kleineren Dicken nehmen sie zu und konvergieren. In allen Fällen führt die Beschichtung zu rein positiven Konstanten, was gerade im Falle einer einseitig wachsenden Luftschicht den signifikanten Einfluss der Beschichtung zeigt.

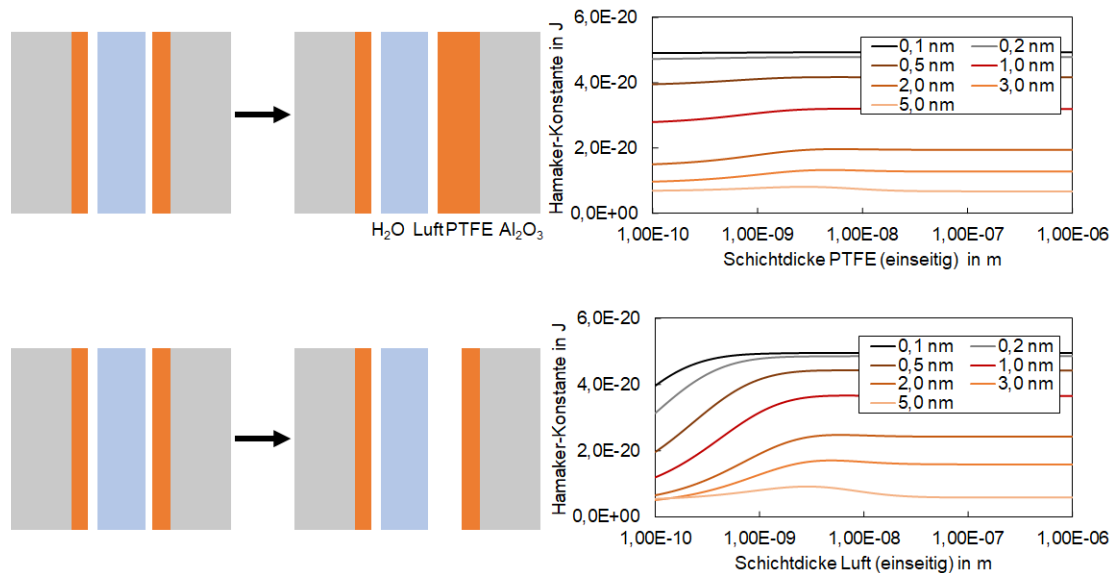


Abbildung 5.9: oben: Einseitig variabel dicke PTFE-Schicht (fixe Seite 2 nm) auf einer Alumina-Oberfläche mit 1 nm dicker Luftschicht; unten: Einseitig variabel dicke Luftschicht auf einer Alumina-Oberfläche mit 2 nm dicker PTFE-Schicht; die Wasserschichtdicke variiert zwischen $0,1 \text{ nm}$ bis $5,0 \text{ nm}$

Als Anwendungsbeispiel sei zunächst der Einfluss der Zugänglichkeit einer Nanoblase ($d_{\text{NB}} = 400 \text{ nm}$, $h_{\text{NB}} = 20 \text{ nm}$) auf resultierende VAN DER WAALS-Kräfte für zwei verschiedene Partikelgrößen mit unterschiedlicher Rauheit gezeigt (Abbildung 5.10). Dieses Beispiel dient nur zur groben Einschätzung wenn ausschließlich VAN DER WAALS-Kräfte wirken, also kein Filmriss zwischen Blase und Partikel stattfindet und dadurch eine Kapillarbrücke gebildet wird, wobei nur die Rauheit bzw. Krümmung des Inklusionspartikels, jedoch nicht die des Filtermaterials berücksichtigt werden. Im Gegensatz zu den herkömmlichen Modellen ist es durch das DAGASTINE-Modell möglich, HAMAKER-Konstanten entsprechend der örtlichen Luftschichtdicke der Blase sowie Retardation durch die Distanz (Krümmung, Rauheit) zu berücksichtigen. Ähnlich dem Ansatz nach COOPER, werden Oberflächendaten eingelesen, wobei die Partikel AFM-Scans entsprechen. Zusätzlich wurde die Krümmung (bzw. dadurch Größe) der beiden Partikel geändert, um auch diesen Einflussfaktor zu berücksichtigen. Die Blase sowie Pore werden über MatLAB generiert. Der Mindestabstand im Beispiel beträgt $L_0 = 0,3 \text{ nm}$. Distanzen, HAMAKER-Konstanten und resultierende Kräfte aller untersuchter Systeme sind dem Anhang zu entnehmen (Abbildungen 7.25, 7.26 und 7.27). In ersten Schritt wird die Feststoffoberfläche bis zum Erreichen der Mindestdistanz (Vergleich Differenz der Pixelpaare beider Oberflächen) an die Blase geführt, alle Distanzen ausgegeben, die dazugehö-

rigen HAMAKER-Konstanten kalkuliert und schließlich die VAN DER WAALS-Kraft für jedes Pixelpaar ermittelt und aufsummiert. Zunächst zeigt sich, dass die größten Haftkräfte erzielt werden, wenn die blasenfreie Feststoffoberfläche einer Platte statt eines Partikels entspricht, weil hier die Distanzen zur zweiten Oberfläche am geringsten sind. Mit zunehmender Krümmung werden die Haftkräfte kleiner, wie das Diagramm in Abbildung 5.10 unten links zeigt. Dies ist auf die größer werden den Distanzen und kleineren retardierenden HAMAKER-Konstanten zurückzuführen, die beide in die Kraftberechnung einfließen. Für beide Partikelgrößen lässt sich der Einfluss der Rauheit nachweisen; die Rauheit verringert durch größere Abstände die resultierende Kraft. Eine weitere Beobachtung ist, dass die Kräfte der beiden Partikelgrößen trotz Normierung nicht übereinander liegen, wie nach DERJAGUIN anzunehmen ist. Man muss hierbei aber berücksichtigen, dass die Partikelgröße von $R = 1\ \mu\text{m}$ am unteren Gültigkeitsbereich dieser Approximation liegt.

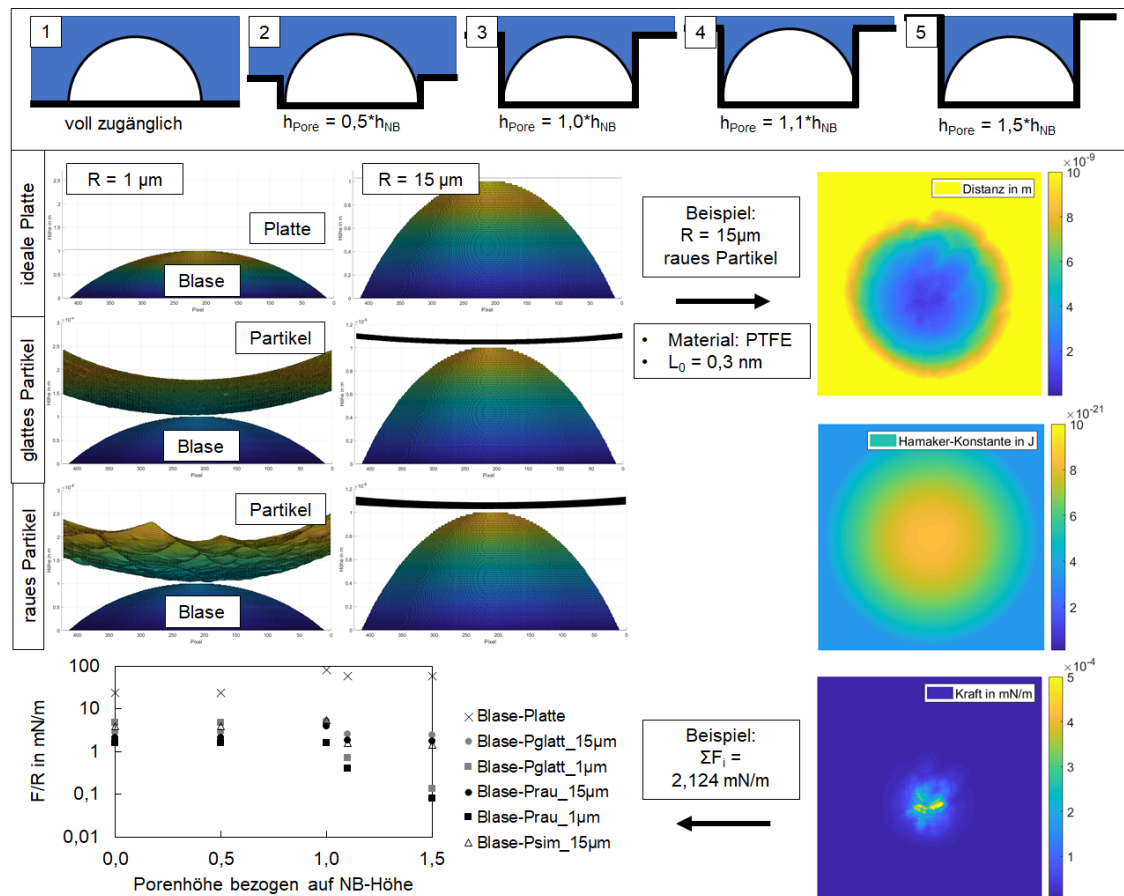


Abbildung 5.10: Untersuchung des Einflusses der Zugänglichkeit einer Nanoblaste auf VAN DER WAALS-Kräfte mit Schemata der verschiedenen Geometrien, Partikelgrößen und Rauheiten, einem Beispielergebnis bei voller Zugänglichkeit sowie der Übersicht der normierten Haftkräfte. „Pglatt“, „Prau“ und „Psim“ beziehen sich auf die Partikel

Für die Partikel sowie die ideale Platte ergibt sich in allen Fällen ein Maximum bei $h_{\text{Pore}} = h_{\text{NB}}$, da hier die Blase-Partikel-Distanz gering aber auch die Distanz

zur umgebenden Pore vergleichsweise niedrig ist. Verbirgt sich die Blasen in der Pore, liegen die Haftkräfte bei gekrümmten Oberflächen unterhalb derer, wo die Blase noch zugänglich ist. Ausgehend davon, dass es nicht zum Filmriss, d.h. der Ausbildung von Kapillarbrücken, zwischen Partikel und Nanoblaste kommt, würde das für den verfahrenstechnischen Prozess der Metallschmelzefiltration bedeuten, dass die höchste Haftkraft (und damit höchste Wahrscheinlichkeit einer Abscheidung) bei $h_{\text{pore}} = h_{\text{NB}}$ erreicht wird. In Anbetracht der Strömung der Partikel durch den Tiefenfilter und der Geschwindigkeit mit der die Partikel auf die Filterwand auftreffen ist dies mit hoher Wahrscheinlichkeit rein hypothetisch, jedoch für AFM-Untersuchungen bei deutlich kleineren Geschwindigkeiten und Anpresskräften durch gezielte Wahl der Systemparameter durchaus von Interesse.

Um mittels distanzabhängiger HAMAKER-Konstanten aus den Abbildungen 5.7, 5.8 oder auch 5.9 Haftkräfte zwischen realen Oberflächen zu bestimmen, wird wie bei Abbildung 5.5 auf die Idee des COOPER-Modells zurückgegriffen, jedoch mit Realdaten der Filtermaterialien und Inklusionspartikel sowie Fitfunktionen (über einen Interpolationsfit in MatLAB) der retardierenden HAMAKER-Konstanten der jeweiligen Schichten. Zum jetzigen Zeitpunkt erfolgt die Berechnung noch stark vereinfacht und alle Pixel bzw. Pixelkombinationen weisen die gleichen Coating- und Luftschichtdicken auf. Zukünftig sollten auch Bereiche mit dickerer oder dünnerer Silanschicht mitbetrachtet werden.

Zunächst soll auch hier der einfachste Fall betrachtet werden, d.h. rein hydrophile Oberflächen. Es wurde wie bei Abbildung 5.5 verfahren, wobei ein virtuelles 2D Mapping ähnlich dem experimentellen Vorgehen durchgeführt wurde. Die „Kontaktpunkte“ (d.h. die Pixelpaare bei einem Abstand von $0,3 \text{ nm}$, zumeist 1-3 Pixelpaare) wurden durch die nächstfolgenden Kraftmaxima ersetzt. Die Ergebnisse für vier Filtermaterialien mit unterschiedlichen Rauheiten ohne Coating sind in Abbildung 5.11 links und Mitte dargestellt. Zu sehen ist bei konstanten Chemismus (im Beispiel Al_2O_3 für alle Proben), dass die resultierenden Haftkraftverteilungen mit zunehmendem Rauheitskennwert rms ($0,625^2 \mu\text{m}^2$ bzw. $1,25^2 \mu\text{m}^2$) sich nach links, also zu kleineren Werten, verschieben, was in Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sowie klassischen Modellen liegt. Vergleicht man die Ergebnisse bei Verwendung einer konstanten mit einer retardierenden HAMAKER-Konstante, unterscheiden sich diese kaum. Bezugnehmend auf Abbildung 5.1 links oben kann demnach vermutet werden, dass die „Kontakte“ der beiden rauen Oberflächen, die zur entscheidenden Haftung führen, größtenteils im Bereich $< 20 \text{ nm}$ liegen, da sich hier Kräfte mit bzw. ohne Berücksichtigung der Retardation kaum unterscheiden. Weniger trivial ist stattdessen die Berücksichtigung des Chemismus, d.h. die Berücksichtigung der korrekten optischen Daten. Im Falle der hier gewählten Beispiele (Spinell-, TiO_2 - und kohlenstoffgebundenes Filtermaterial) verschieben sich die Haftkraftverteilungen nach rechts hin zu größeren Kräften, der Medianwert kann bis zu 145,8 % des ursprünglichen Wertes ansteigen. In der Abbildung 5.11 rechts wird eine 2 nm dicke PTFE-Schicht auf beiden Oberflächen mitberücksichtigt (gestrichelte Linien, retardierende Konstante). Im Vergleich zu den Haftkraftverteilungen ohne Beschichtung zeigt sich, in Konsistenz zu den Ergebnissen des RABINOVICH-Modells, dass die Haftkräfte abnehmen für alle Proben außer $rms = 0,179 \mu\text{m}$, was den Eigenschaften des PTFEs zuzuschreiben ist. Auffällig ist aber der nicht mit

vorangegangenen experimentell bzw. über herkömmliche Modelle erhaltenen Ergebnisse für den Zusammenhang Rauheitsparameter-Haftkraft: Bei beschichteten Oberflächen ergibt sich $F/R_{0,139 \mu\text{m}} < F/R_{0,103 \mu\text{m}}$, $F/R_{0,267 \mu\text{m}} < F/R_{0,179 \mu\text{m}}$, was auf den Verlauf der retardierenden HAMAKER-Konstante in Kombination mit der Distanz zurückzuführen ist (siehe Gleichung 2.15).

Sollen nun noch auf die beschichteten Oberflächen Luftschichten addiert werden, muss zunächst geklärt sein, wie dick Wasserverarmungsschichten, Micropancakes und Nanoblasen sind. BALL [409] gibt in seiner Übersicht Schichtdicken von einigen Ångström bis etwa $1,8 \text{ nm}$ für Wasserverarmungsschichten nahe der hydrophoben Oberfläche an (wobei der Wert von STEITZ et al. [410] vermutlich eher Micropancakes entspricht). Die Werte bei Micropancakes liegen zwischen $2 - 5 \text{ nm}$ Schichtdicke [265, 411]; bei Nanoblasen sind sie mitunter deutlich größer. Aus diesem Grund wurde für die Berechnung ohne Nanoblasen aber mit Luftschichten ein Wert von 2 nm für die Modellierung genutzt, wobei auch hier der sehr einfache Fall einer gleichmäßigen Beladung erfolgte (Abbildung 5.11 rechts, gepunktete Linien).

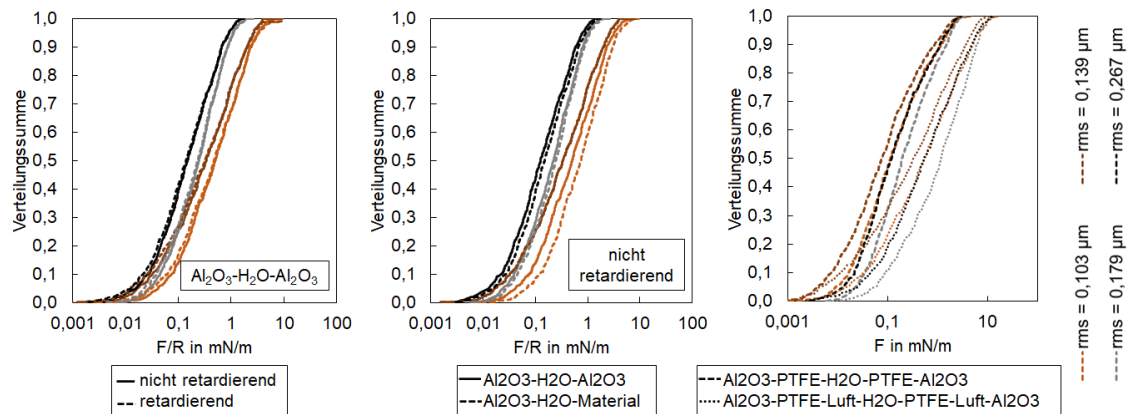


Abbildung 5.11: Haftkraftverteilungen nach dem DAGASTINE-COOPER-Modell mit AFM-Scan-Daten verschiedener Filtermaterialien mit $L = 0,3 \text{ nm}$; links: Einfluss Berücksichtigung von Retardationseffekten, Mitte: Einfluss Chemismus, rechts: Einbeziehung von 2 nm dickem PTFE-Coating bzw. zusätzlich zum Coating eine 2 nm dicke Luftschicht

Die vergleichsweise größeren Kräfte gehen auf den Einfluss der starken Anziehung zwischen beiden Luftschichten zurück, es zeigt sich jedoch auch hier ein ähnlicher $rms - F/R$ -Zusammenhang wie bei den beschichteten Oberflächen. Da die experimentellen Ergebnisse jedoch einen anderen Zusammenhang vermuten lassen, ist demnach bewiesen, dass der Zusammenhang Rauheit-Haftkraft bei hydrophoben Oberflächen vorrangig auf kapillare Wechselwirkungen zurückzuführen ist.

Bevor kapillare Wechselwirkungen zwischen Filtermaterial und Inklusionspartikel näher betrachtet werden, kann aber mithilfe des DAGASTINE-COOPER-Modells eine Abschätzung erfolgen, inwiefern von Kapillarwechselwirkungen auszugehen ist. Dies ist beispielhaft in Abbildung 5.12 für MR70 und TiO_2 dargestellt, wobei der gleiche Algorithmus wie bei den vorangegangenen Haftkraftverteilungen genutzt wurde: Die simulierten Haftkraftverteilungen für unbeschichtete Oberflächen stimmen recht gut mit den experimentellen Ergebnissen überein, was bedeutet dass das

DAGASTINE-COOPER-Modell mit Realdaten ein exakteres Ergebnis liefert als RABINOVICH'S-Modell mit den verwendeten, ebenfalls realen Rauheitsverteilungen. In beiden Fällen lässt sich nochmals zeigen, dass bei beschichteten Oberflächen nur ein sehr geringer Anteil der Haftkraftverteilung durch Filtermaterial-PTFE-H₂O-PTFE-Filtermaterial-Wechselwirkungen verursacht wird.

Der Übergangsbereich, bei dem Snap Ins, jedoch ohne charakteristischen Pull Off wie bei FRITZSCHE [373] bzw. Abbildung 4.13 angegeben, auftreten, wird mit Berücksichtigung der Luftschichten durch die Wasserverarmungsschicht bzw. Micropanackes prinzipiell sehr gut abgedeckt, allerdings ist die Wahrscheinlichkeit im Vergleich zu den experimentell ermittelten Verteilungen signifikant niedriger. Das heißt also, dass relativ „große“ Haftkräfte aufgrund von VAN DER WAALS-Wechselwirkungen mit Luftschichten auftreten können, die Wahrscheinlichkeit dafür aber eher gering ist. Eine Vergrößerung der Luftschichtdicke ändert an den Ergebnissen wenig, was aber bereits aus Abbildung 5.9 hervorgeht. Der Kräfte-Übergangsbereich wird damit auf VAN DER WAALS-Wechselwirkungen mit Luftschichten und nicht auf die recht ungenau formulierten „polaren Wechselwirkungen“, hervorgerufen durch Strukturierung der Wassermoleküle (Vergleich Kapitel 4.2.1), zurückgeführt, wobei dieser Bereich bereits von Kapillarkräften überlagert wird.

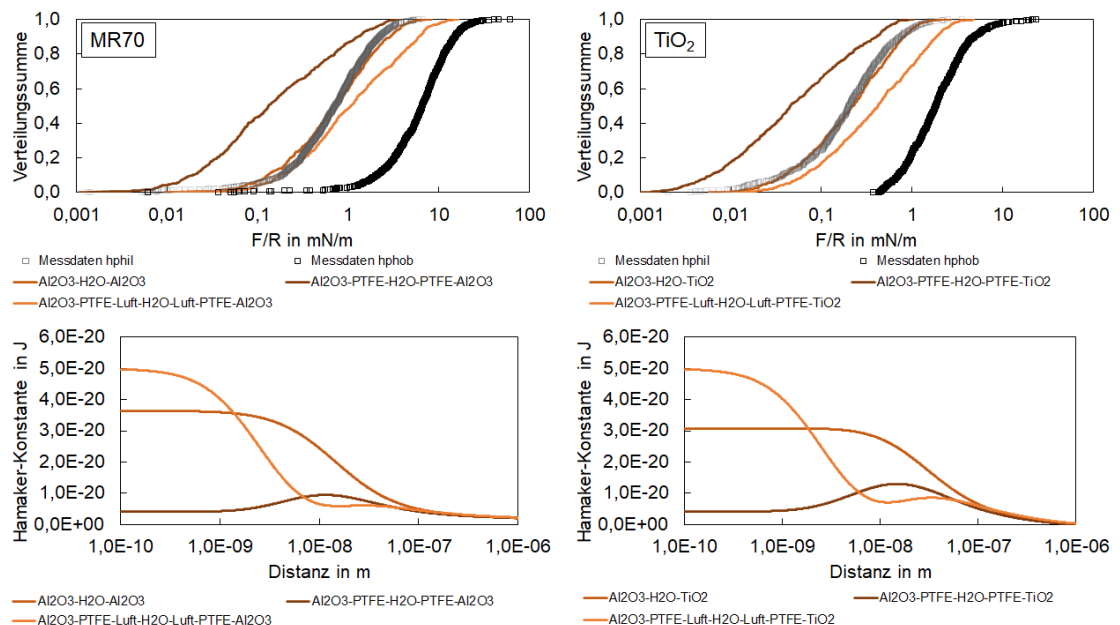


Abbildung 5.12: Oben: Vergleich experimenteller Daten (beschichtet und unbeschichtet) mit berechneten VAN DER WAALS-Kräften nach den Modellen von DAGASTINE und COOPER für MR70 und TiO₂ mit einem Aluminapartikel, wobei 3D Daten aus AFM Scans verwendet wurden; unten: Verläufe der HAMAKER-Konstanten für die jeweiligen Fälle

5.4 Kapillarkräfte durch Nanoblasen auf rauen Oberflächen

Die bislang im Modellierungsteil nicht näher diskutierten Kapillarkräfte durch nanobubbles stellen ausgehend von den vorherrschenden Modellvorstellungen den Beitrag für die größten Kräfte in der Haftkraftverteilung. Dazu wurden für die in Kapitel 2.4.3 bzw. Tabelle 2.9 genannten Modelle realistische Parameter des Modell- und Realsystems eingesetzt und für das Modellsystem sowie extrapoliert auf den Prozess der Metallschmelzefiltration die korrespondierenden normierten Kapillarkräfte berechnet: Der Kontaktwinkel der Flüssigkeit auf dem Feststoff beträgt $\theta = 104^\circ$ ³ bei einem Eintauchwinkel von 8° (FRITZSCHE-Modell [299]), als Mindestabstand wurde $L = 0,3 \text{ nm}$ gewählt sowie ein Druck $p_0 = 10^5 \text{ Pa}$. Die Parameter Eintauchwinkel, Mindestabstand und Umgebungsdruck ist dem Modell nach FRITZSCHE entnommen [299]. Die in einigen Modellen notwendige Partikelgröße (z.B. ATTARD-, HAMPTON- oder auch THORMANN/BUTT-Modelle) wird auf eine mit dem AFM vergleichbare Partikelgröße, d.h. $R = 15 \mu\text{m}$, festgelegt um die Krümmungsradien bestimmen zu können, die resultierende Kraft wird aber anschließend wieder normiert dargestellt. Die Modelle reichen dabei von rein geometrischen Modellen, bei welchen das Kapillarvolumen bereits als Randbedingung konstant angenommen wird, bis hin zu thermodynamischen Ansätzen (Modelle von ATTARD und FRITZSCHE). Die beiden thermodynamischen Modelle kommen allerdings zum Schluss, dass eine Änderung des Umgebungsdrucks bzw. der Molekülnzahl in der Blase nur einen geringen Einfluss auf das Blasenvolumen haben, weswegen letztlich simple Gleichungen recht gut kompliziertere Modellansätze abbilden können.

In Abbildung 5.13 sind modellabhängige Verläufe in Abhängigkeit der Oberflächenspannung mit Angabe von Kraftwerten relevanter Oberflächenspannungen dargestellt; diese geht bis auf ATTARDS Modell linear ein. Ungeachtet möglicher Temperatureinflüsse, die zum momentanen Zeitpunkt nicht messbar sind, zeigen alle Modelle eine Zunahme der normierten Kraft bei höherer Oberflächenspannung. Für den Prozess der Metallschmelzefiltration bedeutet dies, dass Inklusionspartikel, die beim Auftreffen auf die Filterwand über eine Kapillarbrücke gehalten werden, prinzipiell eine höhere Wahrscheinlichkeit besitzen nicht wieder abgelöst zu werden als dies im Modellsystem (z.B. Halbtechnische Anlage des SFB 920) bei gleichen Prozessparametern der Fall wäre. Vergleicht man die theoretischen Werte mit den Ergebnissen der Polystyrolpartikel-Messungen unter erhöhten Temperaturen (ähnliches Verhältnis $\frac{T_m}{T_{\text{mess}}}$ bei etwa $T = 160^\circ\text{C}$) liegen die errechneten Kapillarkraftwerte deutlich höher (siehe Abbildung 4.21), d.h. hier wären die Kapillarkräfte von entscheidender Bedeutung um die Abscheideeffizienz zu erhöhen. Werden die quantitativen Ergebnisse der Modelle mit den Ergebnissen experimenteller Messungen auf den rauen hydrophoben Oberflächen verglichen, weichen die Werte der Kapillarkraftmodelle signifikant ab, selbst FRITZSCHES Modell liefert eine 10fache Kraft.

³Es sei erwähnt, dass bei einigen Modellen nicht der Wasser-Feststoff-Kontaktwinkel sondern der inverse Kontaktwinkel Verwendung findet, d.h. $\theta^* = 180 - \theta = 76^\circ\text{C}$

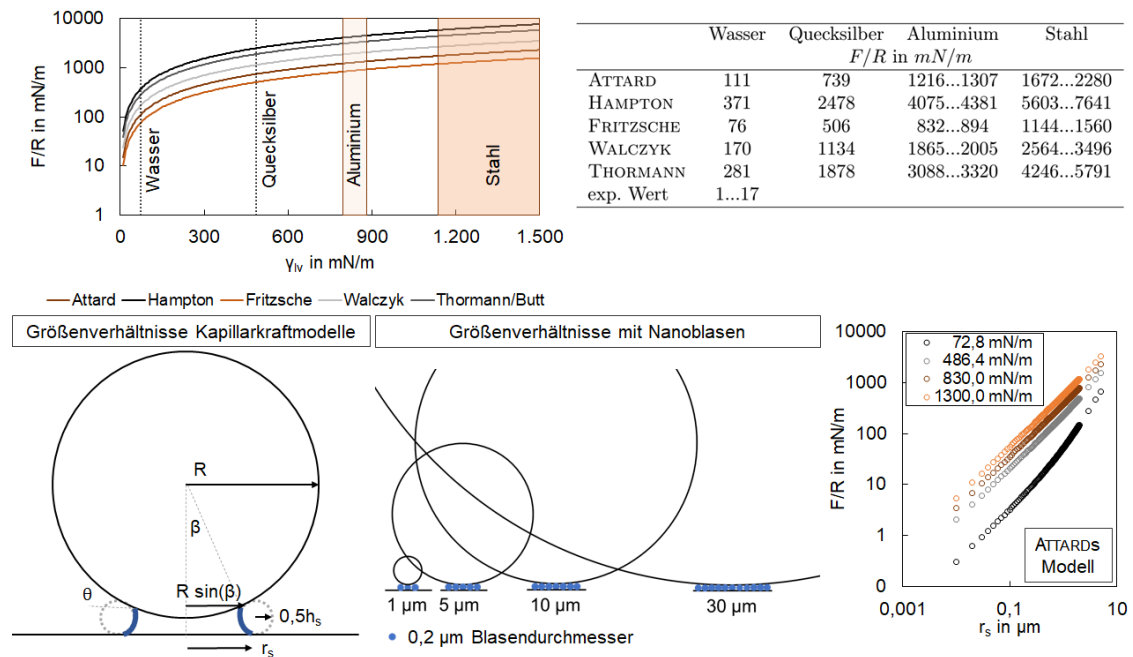


Abbildung 5.13: Oben: Normierte Kapillarkräfte relevanter Flüssigkeiten nach bekannten Modellen für Nanoblasen mit Vergleich zu Ergebnissen der experimentellen Untersuchungen im Modellsystem; unten: Vergleich mikroskopische Kapillare mit Nanoblasen, dabei entsprechen R dem Partikelradius, β dem Eintauchwinkel, θ dem Kontaktwinkel, r_s dem Randradius der Blase in Kontakt mit der Platte und r_s der Maximalhöhe der Kapillare zwischen Platte und Partikel

Die angegebenen experimentellen Werte zwischen 1 – 17 mN/m entsprechen den Daten ohne MR70_1, NO625, und Si-Wafer (siehe dazu Anhang, Abbildung 7.17), bei diesen drei Messreihen beliefen sich die neunzigsten Quantile auf 29,8 mN/m , 96,8 mN/m bzw. 127,0 mN/m und ähneln damit berechneten Werten der Modelle von FRITZSCHE, ATTARD bis hin zu WALCZYK. Die hohen experimentellen Werte bei NO625 und MR70_1 ergeben sich durch Messen der Wechselwirkungen zwischen Aluminapartikel mit mikroskopisch sichtbaren, stark gepinnten Blasen (siehe beispielsweise Abbildung 4.8 oder [126]), d.h. hier findet eine Interaktion mit Mikroblassen, nicht nanobubbles mit deutlich kleinerem Kapillarradius, statt⁴. Die hohen Kräfte des Si-Wafers werden an späterer Stelle erläutert, da hier noch andere Effekte im Vergleich zu den rauen Oberflächen auftreten. ATTARD zeigt in seiner Veröffentlichung am theoretischen Modell, dass Kontaktlinien-Pinning der Blase zu kleineren attraktiven Kräften bis hin zu Repulsion während der Annäherung führen kann [236], da die Blase zunehmend konvexer gekrümmt wird. Dies sollte bei der Abscheidung der Inklusionspartikel an der Filterwand zumindest bei kleinen Strömgeschwindigkeiten berücksichtigt werden. Liegt der Pull Off, also eine mögliche Redispergierung, im Fokus, zeigt FRITZSCHE dass die Haftkraft, solange die Blase an einer Oberflä-

⁴Neben MR70_1, NO625 wurde die Ausbildung mikroskopisch sichtbarer Blasen auch bei Mullit, T60-64 und $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ beobachtet, jedoch wurden diese Bereiche bei den drei letztgenannten Filtermaterialproben bei der Aufnahme von Kraftabstandskurven gemieden

che gepinnt bleibt und sich damit die Krümmung der Blase ändert, nahezu konstant ist. Sie reduziert sich jedoch, wenn sich der Kontaktbereich der Blasen mit den Feststoffoberflächen auf kleinere Radien verschiebt, was anhand von „Stufen“ im Kraft-Weg-Verlauf gemutmaßt wird. Allerdings stellt FRITZSCHE ebenso wie auch in dieser Arbeit gezeigt fest, dass die gemessene Haftkraft zwischen den rauen Oberflächen deutlich kleiner ist als die theoretisch ermittelte. Die Ursache wird in den wesentlich kleineren Kontaktradien gesehen, da Kapillarkraftmodelle von ATTARD, HAMPTON und auch FRITZSCHE mit Kontaktradien zwischen $r_s = 1,4 - 2,1 \mu\text{m}$ rechnen (was sich überschlägig aus den angenommenen Eintauchwinkeln der Modelle ableiten lässt, siehe Schemata in Abbildung 5.13), aber allein schon die geometrischen Ausdehnungen der Nanoblasen viel niedriger sind.

Verteilungen geometrischer Abmessungen von nanobubbles auf glatten, geschliffenen und rauen Oberflächen, erzeugt mit zwei gängigen Methoden, sind in Abbildung 5.14 rechts dargestellt.

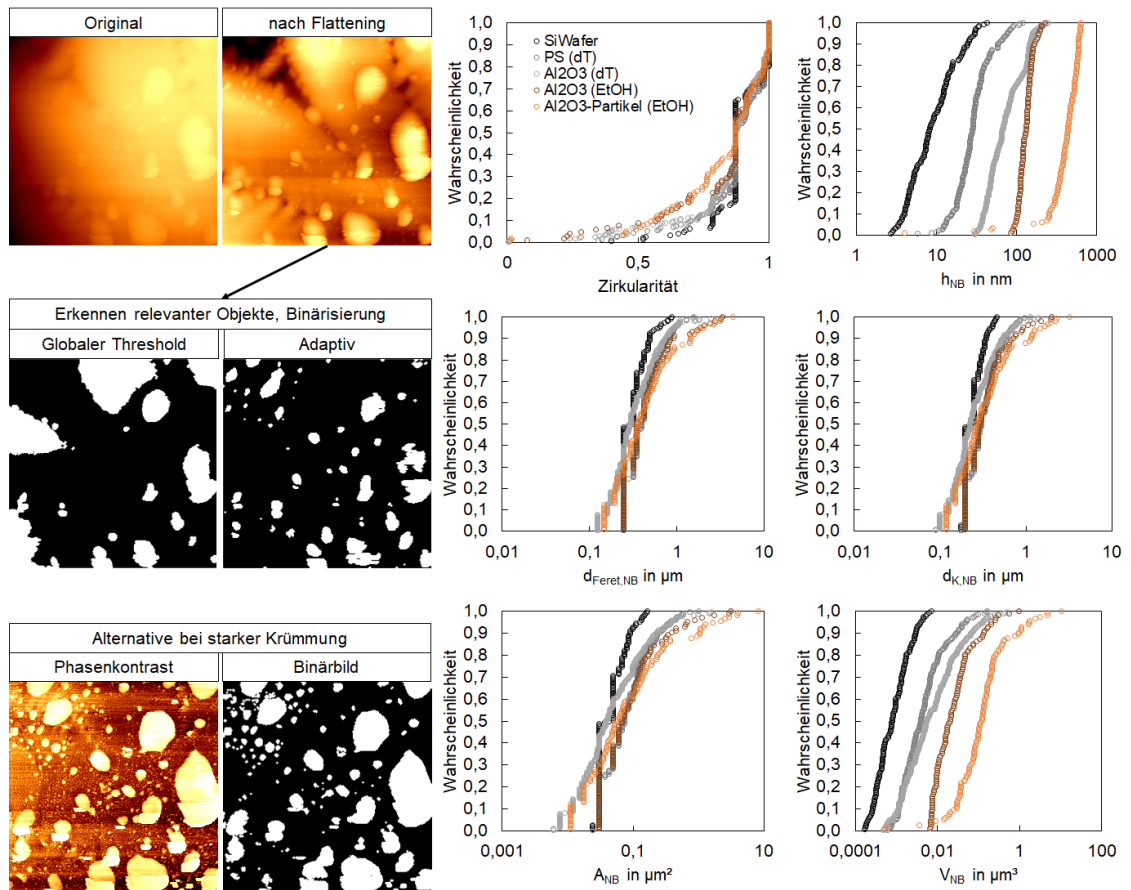


Abbildung 5.14: links: Beispiel zur automatisierten Auswertung von AFM-Scans mit Nanoblasen; rechts: Verteilungen der ausgewerteten AFM-Scans mit der Nanoblasen-Höhe h_{NB} , dem kreisäquivalenten Durchmesser $d_{K,NB}$, dem maximalen FERET-Durchmesser $d_{Ferret,NB}$, der Kontaktfläche A_{NB} sowie dem über eine Kugelkappenapproximation bestimmten Blasenvolumen V_{NB}

Dazu wurden zunächst Drift-Korrekturen wie im Kapitel 4.1.2 beschrieben an den

Originalaufnahmen durchgeführt und mittels MatLAB und eines zuvor gewählten Thresholds die Aufnahmen binarisiert. Ein Beispielergebnis mit unterschiedlichen Thresholds ist in Abbildung 7.29 im Anhang dargestellt. Die Zirkularitäten der Blasen liegen bei etwa 85 % der erkannten Blasen bei $> 0,78$, relativ unabhängig von der Oberflächenbeschaffenheit (glatt bzw. Rauheiten abgeschliffen) sowie Blasengenerierung (Ethanol-Wasser-Austausch, EtOH bzw. Temperaturgradient, dT). Dass die Daten des rauen Partikels etwas abweichen, kann an der im Vergleich zu den eher planen Substraten höheren Krümmung und stärkeren Pinning-Effekten aber auch an dem anschließenden Flattening-Prozess, welcher fehlerbehaftet ist und eine anschließende Auswertung erschwert, liegen. Dies wird in Abbildung 5.14 links gezeigt: Die Nutzung des begradiigten Topografiescans liefert bei Verwendung eines globalen Thresholds (OTSUS-Methode, 412) zur Binarisierung ein ungenügendes Ergebnis, auch die Verwendung eines adaptiven/lokalen Thresholds ist stark fehlerbehaftet. Hier sollte das Phasenkontrastbild verwendet werden, wobei zur Minimierung von Topografieeffekten beide Aufnahmen (Bewegung von links nach rechts und umgekehrt) verwendet werden, siehe auch 262. Auch die Güte des AFM-Scans selbst hat einen Einfluss auf das Ergebnis. Um vergleichen zu können, sollten Parameter wie beispielsweise das Amplitudenverhältnis konstant gehalten werden. Topografie- und Phasenkontrastbild der Nanoblasen auf dem Partikel zeigen im abgebildeten Beispiel, dass die Scangeschwindigkeit etwas zu hoch gewählt wurde, wodurch die Blasen gepinnter wirken, als sie tatsächlich sind.

Während sich die Höhenverteilungen der Nanoblasen recht stark unterscheiden (Si-Wafer (dT) < PS (dT) < Al₂O₃ (dT) < Al₂O₃ (EtOH) < Al₂O₃-Partikel (EtOH)), liegen die Durchmesser-Verteilungen der ausgewerteten Scans eng beieinander. Dies ist in Übereinstimmung mit ZHANG 286, siehe Kapitel 2.4.3. Die ermittelten FERRET-Durchmesser sind aufgrund der nicht idealen Kappenform der Blasen größer als die Äquivalentdurchmesser, allerdings ist das Verhältnis beider Durchmesser bei allen Substraten nahezu gleich. Ausgehend von idealen Kugelhappen wurden Kontaktflächen zum Substrat sowie die Blasen volumina errechnet.

Die Kontaktflächen der Nanoblasen auf den gescannten Oberflächen liegen eng beieinander, was sich aus den sehr ähnlichen Durchmesserverteilungen ergibt. Da bei der Berechnung des Kugelhappen volumens die Höhen der Nanoblasen berücksichtigt werden, ergibt sich beim Volumen eine Variation der Verteilung wie bei den Höhen. Vergleicht man nun die Ergebnisse der AFM-Scans mit den Haftkraftmessungen, erscheint es zunächst verwunderlich, dass beim Si-Wafer größere Kräfte gemessen werden als auf den rauen Oberflächen. Wie bereits erwähnt, führt Pinning bei theoretischen Modellen zu einer Reduzierung der attraktiven Kraft, was hier jedoch nicht als Hauptgrund gesehen wird. Vielfach konnte beobachtet werden, dass ein sogenanntes „bubble pick-up“, d.h. ein Anhaften einer zuvor auf dem glatten Substrat befindlichen Blase an die colloidal probe stattfindet [85, 262, 413]: Kraftabstandskurven (2D Mapping) zwischen Partikel und beschichtetem Si-Wafer zeigten zunächst keine bzw. sehr kleine Snap In-Kräfte und -Distanzen, welche mit zunehmender Messdauer höher werden, was eine Folge des „Aufsammelns“ der Blasen ist. Überschlägige Berechnungen zeigen, dass die Blasenanzahl sowie der Bedeckungsgrad beim Si-Wafer am niedrigsten ist und die Blasen erzeugung mittels Ethanol-Wasser-Tausch zu etwas höheren Werten bei den Alumina-Proben führt

(siehe Tabelle 7.17 im Anhang). Ein genereller Zusammenhang zwischen den geometrischen Größen bzw. Anzahl/Beladung und den Rauheitsparametern kann zu diesem Zeitpunkt allerdings nicht robust vorhergesagt werden da die momentane Datenlage zu gering ist. Jedoch unterstützen die Größenangaben aus Abbildung 5.14 die These, dass die genannten Kapillarkraftmodelle von deutlich größeren Blasen bzw. Kapillaren ausgehen und aus diesem Grund zu stark überhöhten Kapillarkräften führen. Würde man die Medianwerte der berechneten Nanobubblevolumina in ATTARDS Modell einsetzen und damit den Zylinderradius r_s ermitteln, ergeben sich über $V_{NB} = \pi r_s^2 L - \frac{2\pi}{3}(2R^3 - (2R^2 + r_s^2) \cdot \sqrt{R^2 - r_s^2})$ Werte im Bereich von $r_s = 4 - 45 \text{ nm}$, was $\leq 1/500$ der Zylinderradien der klassischen Kapillarkraftmodelle ist⁵. Mit den gleichen Parametern die zuvor zur Erstellung der Abbildung 5.13 genutzt wurden, liegen die normierten Kapillarkräfte dann für das Modellsystem mit Wasser zwischen $F/R = 0,1 - 1,4 \text{ mN/m}$ für eine Kapillare, was recht gut zu den experimentellen Ergebnissen passt.

Höhere Kräfte könnten durch multiple Kapillarbrücken (und folgender Koaleszenz der Blasen) hervorgerufen werden, was der ursprünglichen Interpretation von Stufen in Kraftabstandskurven mit Nanoblasen entspricht und nicht späteren Überlegungen mit „springenden“ Dreiphasenkontaktlinien. Modelle mit multiplen Kapillaren gibt es nur wenige [414, 415], im einfachsten Fall werden die Haftkräfte der Einzelkapillaren aufsummiert. Da bei keinem der Kapillarkraftmodelle mit einer oder multiplen Blasen/Kapillaren geprüft wurde, ob es sich tatsächlich nur um einen Kontakt handelt bzw. aufgrund der Partikelkrümmung und des Blasen-Bedeckungsgrades überhaupt multiple Kapillaren möglich sind, wird anhand von AFM-Scans geprüft, welcher Fall bei den rauen Filtermaterialien und Inklusionspartikeln auftritt. Dazu werden ähnlich wie bei den VAN DER WAALS-Kräften die AFM-Scans von Partikel und Filtermaterialoberfläche mit Nanoblasen in eine MatLAB-Routine eingelesen, die Blasen virtuell entfernt, der „Kontakt“ zwischen Partikel und blasenfreiem Filtermaterial hergestellt ($L = 0,3 \text{ nm}$), die Blasen anschließend miteinbezogen und geprüft, wo es zu Überschneidungen, d.h. Kontakt zwischen Blasen und Partikel kommt. Ein Beispiel dazu ist in Abbildung 5.15 dargestellt, wobei hier AFM-Daten eines hydrophoben Alumina-Partikels und Al_2O_3 -Substrats mit Nanoblasen (Vergleich Abbildung 2.12) gewählt wurden. Zu sehen ist, dass es mit der gewählten Mindestdistanz sechs Nanoblasen-Partikel-Kontakte gibt, wenn das Partikel an der vordefinierten Stelle auf die Oberfläche trifft. Die Flächen fungieren an dieser Stelle rein zur Erkennung eines Kontaktes, da keine Berechnung der energetisch günstigsten Kapillarform erfolgt. Werden auch hier ausgehend vom grob bestimmten Blasenvolumen und der Annahme der Gültigkeit von ATTARDS-Modell die Krümmungsradien $r_{s,i}$ über Zielwertsuche und darüber die Kapillarkraft bestimmt, ergibt sich $r_{s,i} = (0,056; 0,085; 0,078; 0,031; 0,041; 0,009) \text{ }\mu\text{m}$ und damit $F/R = (1,79 + 2,73 + 2,50 + 0,96 + 1,30 + 0,27) \text{ mN/m} = 9,55 \text{ mN/m}$. Dieser Wert ist verglichen mit den experimentellen Ergebnissen von Al_2O_3 realistisch, wobei zu sagen ist, dass an der gewählten Position bei fünf der sechs Partikel-Blase-Kontakte relativ große nanobubbles die Gesamt-Kapillarkraft beeinflussen.

⁵Es ist an dieser Stelle unbedingt darauf hinzuweisen, dass diese Überlegung rein hypothetisch ist, da in die Berechnung die LAPLACE-Gleichung einfließt, welche bei Nanoblasen eigentlich nicht in der bekannten Form anwendbar ist.

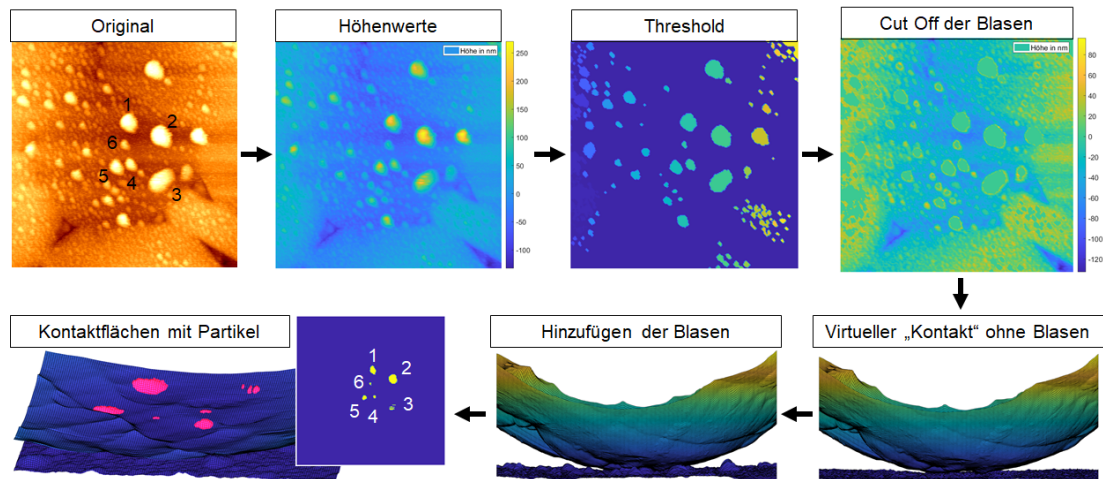


Abbildung 5.15: Beispiel einer computergestützten Bestimmung der Nanoblasen-Partikel-Kontakte zweier rauer Oberflächen Al_2O_3 ; der Mindestabstand beträgt $L = 0,3 \text{ nm}$ bei einem globalen Threshold von 0,6

Auch wurde bei der Verwendungen von ATTARDS Modellansätzen von idealen Bedingungen ausgegangen, was im Falle chemisch und morphologisch heterogener Filtermaterialien eher kritisch zu bewerten ist. Die Blasenhöhen auf der rauen Keramik sind -vermutlich aufgrund von Pinning-Effekten- vergleichsweise groß (Abbildung 5.14); die Blasen auf dem glatteren Polystyrol weisen hingegen kleinere Höhen auf, sodass aufgrund der Partikelkrümmung auch weniger Partikel-Blase-Kontakte im Vergleich zum rauen Aluminiumoxid zu verzeichnen sind (siehe dazu Abbildung 7.30 im Anhang). Dies hätte unter Berücksichtigung der vorherigen Aussagen zur Aufsummierung der Einzelkontakte eine niedrigere Gesamt-Kapillarkraft zur Folge. Da die gemessenen Haftkräfte auf dem Si-Wafer sehr groß, die detektierten Blasen dagegen klein und damit auch die Anzahl Partikel-Blase-Kontakte sowie die aufsummierte Kapillarkraft klein ist, spricht dies erneut für ein bubble pick-up an der colloidal probe.

Um einen ersten Eindruck vom Einfluss der Blasengröße und Position bezogen zum Kontaktpunkt raues Partikel- ideale Oberfläche zu erhalten, wurden die in Abbildung 5.16 dargestellten, virtuell erzeugten Oberflächen mit AFM-Scans von drei nahezu gleich großen Al_2O_3 -Partikeln kombiniert und wie im Falle von Abbildung 5.15 vorgegangen. Augenscheinlich für alle drei Partikel ist zunächst, dass vom Kontaktpunkt weiter entfernte Blasen keinen Kontakt mit dem Partikel aufweisen, was aber angesichts der geometrischen Blasenabmessungen und der Partikelkrümmung offensichtlich ist. Im Anhang finden sich dazu für Partikel zwischen $5 - 50 \mu\text{m}$ Diagramme (Abbildung 7.31), welche die in Abbildung 5.14 ermittelten Höhenverteilungen berücksichtigen. Im Falle der colloidal probes mit einer durchschnittlichen Größen von $R = 15 \mu\text{m}$ müssten die außengelegenen Blasen eine Höhe von mindestens 480 nm aufweisen, um eine Kapillarbrücke mit einem ideal glatten Partikel zu bilden. Dementsprechend kann die Blasengröße der näher am Partikel-Filtermaterial-Kontaktpunkt gelegenen Nanoblasen ebenfalls bei zu geringer Größe verglichen zur Partikelkrümmung dazu führen, dass keine Kapillarbrücken entstehen. Es sind daher für den Metallschmelzefiltrationsprozess stabil sitzende (gepinnte), zugängliche

Blasen mit großen Höhen zu präferieren, da die Wahrscheinlichkeit eines Partikel-Blase-Kontakts steigt.

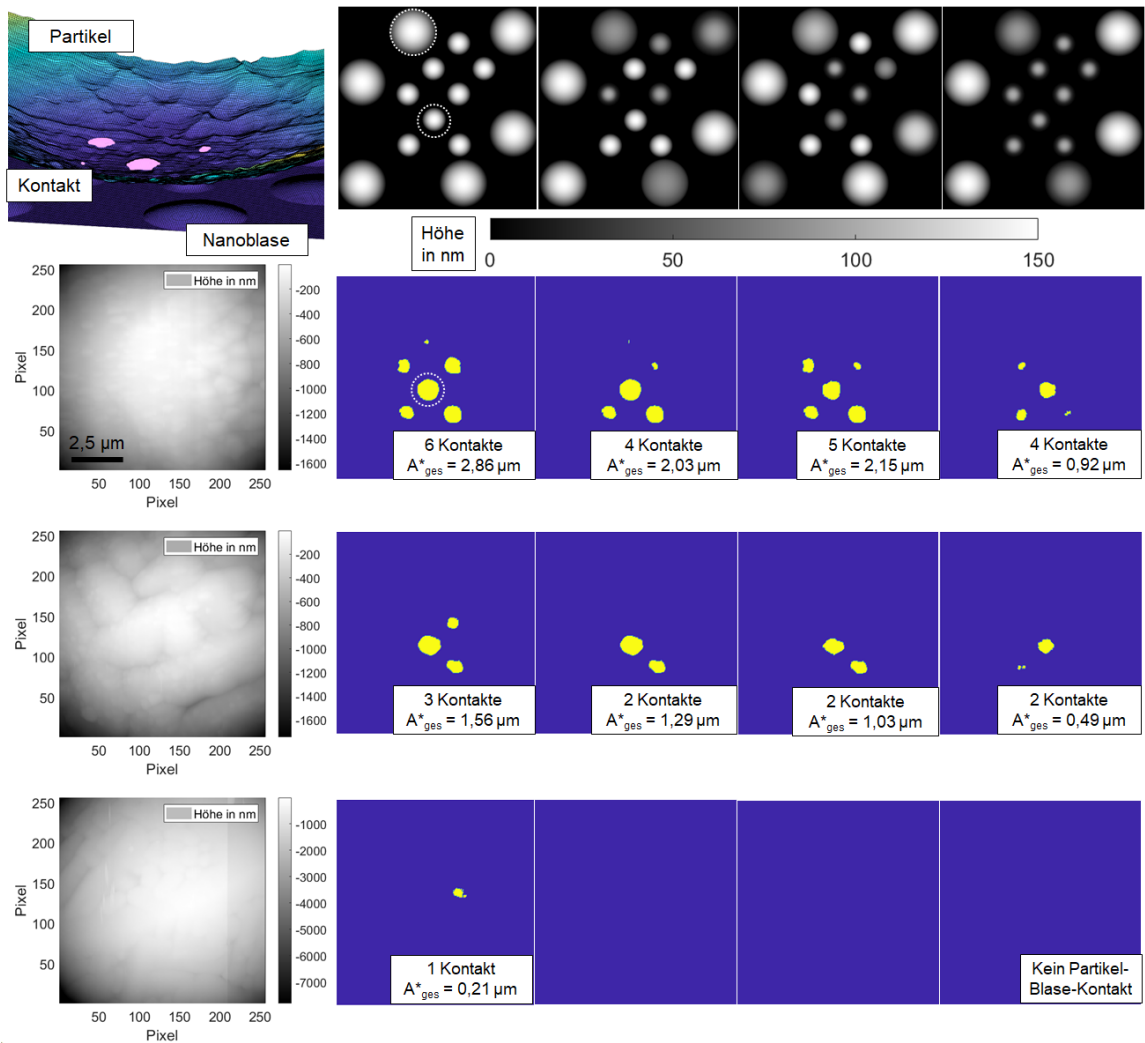


Abbildung 5.16: Ergebnisse Partikel-Blase-Kontakte bei Variation der Blasenhöhe für drei Alumina-Partikel gleicher Größe. Die gestrichelten Kreise entsprechen den berechneten tatsächlichen Kontaktflächen am Partikel, da es sich bei den Flächenangaben ausschließlich um die Schnittflächen handelt

Die in Abbildung 5.16 dargestellten gelben Flächen stellen ebenso wie in den Abbildungen 5.15 und 7.30 nur Schnittflächen dar. Das heißt allerdings, dass das verdrängte Blasenvolumen unberücksichtigt bleibt, obwohl davon auszugehen ist, dass die Feststoff-Gas-Fläche anwächst. Näherungsweise kann die tatsächlich eingenommene Fläche bei Annahme eines konstanten Volumens mit $1 - \cos(\beta) = \sin^2(\beta)$ auch über BUTTs Modell berechnet werden [297]:

$$V_{NB} = V_{Zylinder} - V_{Partikelkappe} = \frac{\pi}{2} R^2 \sin^2(\beta) \cdot (2L + \frac{R}{2} \sin^2(\beta)) \quad (5.3)$$

Das Blasenvolumen kann bei Annahme einer idealen Kugelkappe errechnet werden, sodass neben dem gewählten Mindestabstand (hier gewählt: $L = 0,3 \text{ nm}$) zunächst

der Eintauchwinkel β über Zielwertsuche in MatLAB ermittelt werden muss. Im Anschluss kann r_s über die Beziehung $r_s = R \sin(\beta)$ berechnet werden; beispielhaft ist das Ergebnis in Abbildung 5.16 in Form eines gestrichelten Kreises dargestellt. Würde man abstandsabhängig auch die anderen Partikel-Blase-Kontakte mitberücksichtigen, ließe sich im gewählten virtuellen Beispiel keine Koaleszenz auf diese Weise nachweisen. Kritisch zu bemerken ist bei dieser Vorgehensweise jedoch, dass die äußere Krümmung am Gas-Flüssig-Kontakt sowie ein Pinning des Dreiphasenkontakts unberücksichtigt bleiben. Auffällig sind außerdem die sehr unterschiedlichen Ergebnisse beim Vergleich der drei rauen Aluminapartikel, obwohl die Partikelgrößen nahezu identisch sind. Dies deutet (neben der Kontaktpositionsabhängigkeit) auf einen gewissen Einfluss der Partikelrauheit hin. Zu diesem Zweck wurden in einer weiteren Simulation vierzehn Al_2O_3 -Partikel gleicher Größe mit einer gleichmäßig mit virtuell erzeugten Nanoblasen belegten Fläche ($d_{\text{NB}} = 625 \text{ nm}$, $h_{\text{NB},1} = 250 \text{ nm}$ bzw. $h_{\text{NB},2} = 150 \text{ nm}$) „in Kontakt“ gebracht, wobei der Mindestabstand zur Feststoffoberfläche auch hier $L = 0,3 \text{ nm}$ betrug. Die ermittelten Schnittflächen der einzelnen Simulationen sind dem Anhang (Abbildung 7.32) zu entnehmen; in Abbildung 5.17 sind die daraus abgeleiteten Ergebnisse dargestellt.

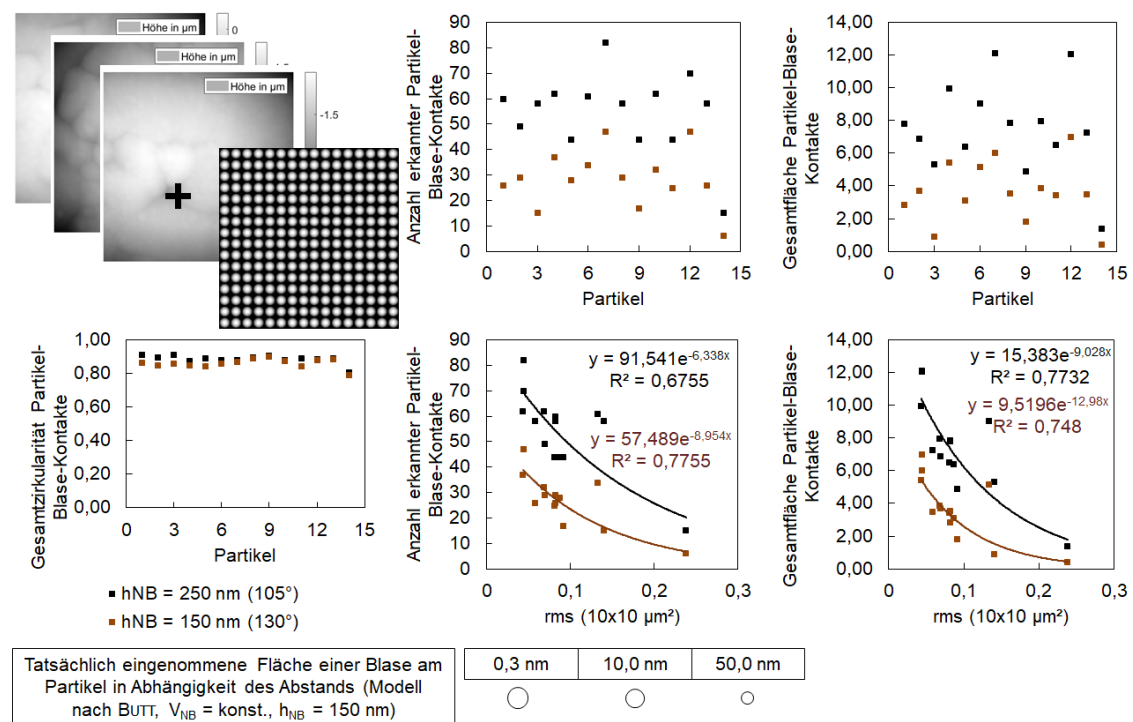


Abbildung 5.17: Ergebnisse der Partikel-Blase-Kontakte bei Variation der colloidal probes auf einer idealisierten Nanoblasen-bedeckten Oberfläche. Anzahl erkannter Kontakte und Gesamtschnittflächen sind über der Partikelnummer sowie dem Rauheitsparameter rms der Gesamtschnittfläche aufgetragen

Es zeigt sich, dass die Anzahl erkannter Partikel-Blase-Kontakte aufgrund der Partikelrauheit stark schwankt; Werte belaufen sich bei einer Blasenhöhe von $h_{\text{NB}} = 150 \text{ nm}$ auf 6 – 47 Kontakte, bei $h_{\text{NB}} = 250 \text{ nm}$ auf 15 – 82 Kontakte pro Partikel.

Die höhere Anzahl bei den größeren Blasen ergibt sich aufgrund der bereits genannten höheren Wahrscheinlichkeit, trotz Partikelkrümmung eine Kapillare auszubilden. Folglich variieren auch die Werte der Gesamtschnittflächen stark, wohingegen die berechneten Zirkularitäten der Schnittflächen unabhängig von der Blasenhöhe recht konstante Werte annehmen. Auch hier wurden für drei unterschiedliche Mindestabstände und einer Blasenhöhe von $h_{NB} = 150 \text{ nm}$ die tatsächlichen Partikel-Blase-Kontaktradien nach dem Modell von BUTT über Zielwertsuche bestimmt, wobei es sich zeigt, dass aufgrund der immens hohen Beladung mit Blasen Koaleszenz in nahezu allen Fällen auftreten würde (Vergleich dazu Abbildung 5.17), sodass sich eine große Kapillare zwischen Partikel und virtueller Oberfläche bildet. Die r_s -Werte könnten dadurch bis zu $3,03 \mu\text{m}$ bei $h_{NB} = 150 \text{ nm}$ und $3,50 \mu\text{m}$ bei $h_{NB} = 250 \text{ nm}$ betragen. Eine solch hohe Blasenbedeckung der Oberfläche kann jedoch im untersuchten Modellsystem nicht nachgewiesen werden.

Stellt man schließlich die stark streuenden Werte in Abhängigkeit von ermittelten Rauheitsparametern (in der Abbildung dargestellt über der quadratischen Mittenuhrtheit), lässt sich mit vergleichsweise hohem Bestimmtheitsmaß ein exponentieller Zusammenhang ableiten, d.h. mit steigender Partikelrauheit nehmen Partikel-Blase-Kontakte und folglich Kapillarkräfte ab. Betrachtete man diese Ergebnis global, also auch auf die unterschiedlich rauen hydrophoben Filtermaterialoberflächen bezogen, wäre dies konträr zu den experimentellen Ergebnissen aus Kapitel 4.3.1. Die Ursache der Abweichung kann (wie bereits bei Abbildung 5.15 erläutert) mehrere Ursachen haben: Zum Einen erfolgt die Immersion der rauen Filteroberflächen mit Wasser beim Eintauchen unvollständig, da aufgrund des hydrophoben Charakters der Oberfläche Poren/Vertiefungen unbenetzt bleiben. Assoziiert man höhere Rauheitsparameter mit tieferen Poren/Rillen sowie einer höheren Anzahl dieser, steigt auch die Wahrscheinlichkeit der meso/makroskopischen Blasenbildung infolge der unvollständigen Immersion. Die Beispielpartikel wurden in der Simulation hingegen blasenfrei betrachtet und eine gleichmäßig stark blasenbedeckte Oberfläche erzeugt, was mittels AFM nicht nachgewiesen wurde. Weiterhin ist bekannt, dass Gasmoleküle bevorzugt in Rauheiten akkumulieren und dort die Blasengenerierung stattfindet, was im Falle eines Solvent Exchanges oder in Kombination mit unvollständiger Immersion bei Anlegen eines Temperaturgradienten die Ursache der größeren Kapillarkraft ist⁶. Demnach ist für den Realprozess, wie im Kapitel 4.3.3 bereits erwähnt, die Rauheit des Filtermaterials von entscheidenderer Bedeutung als die Partikelrauheit, da eine hohe Beladung mit größeren Blasen auf dem Filtermaterial die Haftkräfte und damit die Abscheidung erhöht.

Schließlich kann aufgrund unterschiedlich rauer Filtermaterialien der Zusammenhang Rauheitsparameter-Snap-In-Wahrscheinlichkeit aufgestellt werden, was in Abbildung 5.18 links oben gezeigt wird. Snap In Events werden dabei als Indikator für Kapillarkräfte betrachtet [20]. Die Ermittlung der Snap Ins erfolgt mit dem MatLAB-Skript zur Auswertung der Kraftabstandskurven, wobei ein Threshold von 10 nN für alle Proben verwendet wurde⁷. Die rms -Werte beziehen sich auf $2,5^2 \mu\text{m}^2$.

⁶Es wird dabei von einer größeren Anzahl bzw. bezogen auf die geometrischen Abmessungen größere Blasen ausgegangen.

⁷Dieser Threshold wurde aus der frühen Fassung des Skripts von FRITZSCHE übernommen, da die Pull Offs für Nanoblasen charakteristische Formen (Deformation) aufweisen.

Flächen. Zu sehen ist, dass die experimentell ermittelte Snap In-Wahrscheinlichkeit mit steigendem Rauheitsparameter rms exponentiell zunimmt. Dieser Trend scheint sich aber an einem zum jetzigen Zeitpunkt unbekannten Grenzrauheitswert umzuwenden, denn beim sehr rauen Mullit nimmt die Snap In-Wahrscheinlichkeit kleinere Werte an. Ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Snap In-Kraft und Haftkraft kann unabhängig vom rms -Wert jedoch nicht nachgewiesen werden, was vermutlich seine Ursache in der Oberflächenmorphologie und den damit einhergehenden Effekten (Pinning, nicht völlig zugängliche Blasen, etc.) hat. Es zeigt sich aber auch in dieser Darstellung, dass die Haftkräfte bei Erkennen des Snap Ins sehr große Werte annehmen (Abbildung 5.18 links unten).

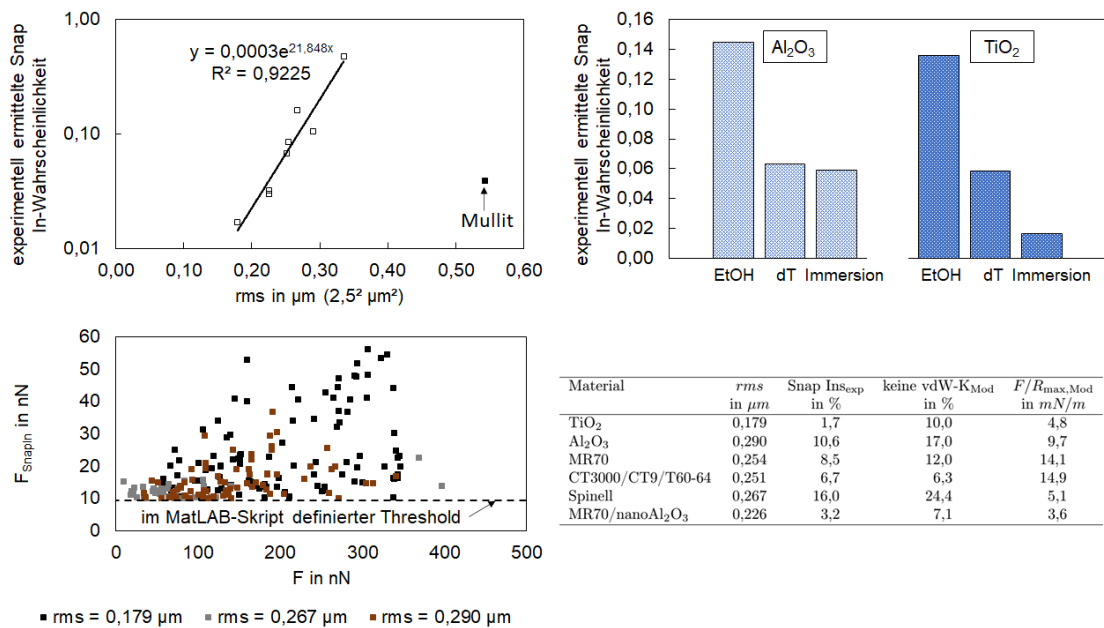


Abbildung 5.18: Ergebnisse Snap In-Wahrscheinlichkeit bezogen auf Rauheit und Übersättigungsgrad sowie Vergleich mit den Ergebnissen des DAGASTINE-COOPER-Modells

Vergleicht man die Snap In-Wahrscheinlichkeit bezogen auf den Übersättigungsgrad, zeigt sich für glatte und raue Filtermaterialien, dass aufgrund eines höheren Übersättigungsgrades auch die Wahrscheinlichkeit kapillarer Wechselwirkungen steigt, wobei dies bei den glatteren TiO₂-Beschichtungen ausgeprägter ist. Werden nun die ermittelten Wahrscheinlichkeiten mit den Ergebnissen des DAGASTINE-COOPER-Modells unter Berücksichtigung der Luftschichten verglichen, ist auffällig, dass in allen gezeigten Fällen der theoretische Anteil kapillarer Wechselwirkungen (entspricht dem Eintrag „keine vdW-K_{Mod}“) höher ist, als der Anteil an Snap In-Events, welcher mit Kapillarkräften assoziiert wird (siehe dazu auch die Diagramme im Anhang, Abbildung 7.33). Die Ursache könnte zum Einen im gewählten Threshold liegen (dieser müsste demnach reduziert werden). Andererseits wurde bereits in Abbildung 5.12 gezeigt, dass VAN DER WAALS-Kräfte dieser Größe auftreten können, die Wahrscheinlichkeit dafür aber signifikant niedriger ist, sodass die Verteilungskurve weiter links im Vergleich zur Messkurve der hydrophoben Oberfläche liegt. Dies legt

die Vermutung nahe, dass sich, wie bei FRITZSCHE angedeutet [20], Nanoblasen bzw. Nano-Kapillarbrücken erst bei Partikel-Filteroberfläche-Kontakt bilden und dadurch auch Kapillarkräfte auftreten. Die Modellierung dieses Phänomens gestaltet sich zum jetzigen Zeitpunkt allerdings schwierig; messtechnisch lässt sich dies momentan nur bei großen Blasen ($r_s \approx 20 \mu m$) über Konfokalmikroskopie erfassen [416]. Da die mathematische Verteilung der Kapillarkräfte ohne Snap In-Event unbekannt ist, ebenso wie der Effekt der Rauheit auf diese Verteilung, kann nur eine Näherung erfolgen. Hierbei vergleicht man den experimentellen Datensatz, die über das DAGASTINE-COOPER-Modell berechneten VAN DER WAALS-Kräfte und die Kapillarkräfte mit Snap In mit den experimentellen Daten (eine Beispielauswertung findet sich im Anhang). Dieser Ansatz ist aber sehr unpräzise, sodass zukünftig Kapillarkräfte ohne signifikantes Snap In-Event untersucht werden sollten.

5.4.1 Zusammenfassung

Folgend sind stichpunktartig die wichtigsten Ergebnisse des Modellierungsparts, welcher sich mit VAN DER WAALS- und Kapillarkräften beschäftigt, gelistet:

- Für herkömmliche VAN DER WAALS-Modelle für raue Oberflächen, z.B. das RUMPF- oder auch HOFFMANN-Modell, wurde gezeigt, dass die Retardation der HAMAKER-Konstanten vor allem im Kraftminimum einen gewissen Einfluss hat, wobei dies durch einen größeren Mindestabstand oder einen höheren Rauheitswinkel verstärkt wird.
- Es wurde ein Ansatz vorgestellt, mit dem herkömmliche VAN DER WAALS-Modelle für raue Oberflächen mit Rauheitsverteilungen aus AFM-Scans gekoppelt werden können. Beim Vergleich mit experimentellen Daten zeigt sich, dass die Wahl der Rauheitsverteilung, exakter die in Abhängigkeit der Interaktionsfläche ermittelte Verteilung, einen sehr großen Einfluss darauf hat, wie gut die Modelle mit den experimentellen Daten übereinstimmen. Das RABINOVICH-Modell weist geringere Abweichungen zu den experimentellen Daten auf und ist daher geeignet für ein Fitting.
- Eine Alternative, die neben Retardation auch den Einfluss von Schichten, wie beispielsweise ein PTFE-Coating, berücksichtigt, ist eine Kombination der DAGASTINE- und COOPER-Modelle, bei denen statt Rauheitsverteilungen direkt AFM-Scans eingelesen werden. Es kann der Einfluss von Luftschichten mit üblichen Dicken von Micropancakes bishin zu Nanoblasen untersucht werden, wobei es sich zeigt, dass eine Nanoblase in einer Pore die höchste VAN DER WAALS-Wechselwirkung mit unterschiedlichen Oberflächen bei $h_{\text{pore}} = h_{\text{NB}}$ besitzt. Auch bei der Modellkombination von DAGASTINE und COOPER ergibt sich eine ähnliche Rauheits-Haftkraft-Abhängigkeit, die auch bei den herkömmlichen Modellen beobachtet werden kann.
- Unabhängig vom gewählten Modell kann beim Vergleich mit experimentell ermittelten Haftkräften im hydrophoben System gezeigt werden, dass PTFE-H₂O-PTFE-vdW-Kraftbeiträge kaum zur Haftkraftverteilung beitragen, wohingegen eine Interaktion Al₂O₃-H₂O-Al₂O₃ durchaus die Ursache der kleine-

ren Haftkräfte der Verteilung sein kann, was auf eine unzureichende Belegung mit Silan auf der Materialoberfläche hindeutet.

- Wird das DAGASTINE-COOPER-Modell für PTFE-beschichtete und mit einer dünnen Luftschicht bedeckte Oberflächen bei Realdaten (AFM-Scans) zum Vergleich mit den experimentell ermittelten Haftkräften genutzt, lässt sich erkennen, dass die Luftschichten einen maßgeblichen Beitrag zur Haftkraft leisten. Es wird deshalb davon ausgegangen, dass kleine und mittlere Kräfte der Haftkraftverteilung durch vdW-Wechselwirkungen ohne bzw. mit Luftschichten hervorgerufen werden. Die Einbeziehung sogenannter „polarer Wechselwirkungen“ wird aufgrund der zahlreichen Unzulänglichkeiten bei der Ermittlung der Oberflächenenergieanteile nicht in Betracht gezogen.
- Haftkräfte, welche über gängige Kapillarkraftmodelle berechnet wurden, weisen deutlich höhere Werte im Vergleich zu den experimentellen Ergebnissen auf. Eine Ursache kann in den deutlich größeren Kapillarradien dieser Modelle im Vergleich zu den Nanoblasenkapillaren gesehen werden, überschlägige Berechnungen mit AFM-Scans zeigen, dass diese z.T. das Kapillarvolumen um bis zu einem Faktor von 500 überschätzen.
- Beim virtuellen Kontakt Partikel-Filtermaterialoberfläche mit nanobubbles konnte gezeigt werden, dass sich multiple Kapillare ausbilden können. Werden aus den Blasenvolumina überschlägig die Kapillarradien und daraus die einzelnen Kapillarkräfte berechnet und aufsummiert, ergeben sich realistische Haftkräfte die im Haftkraftverteilungsbereich der AFM-Messungen liegen. Blasenkoaleszenz tritt auf, wenn sich die berechneten Kapillarradien am Partikel überschneiden, wobei bei dieser Berechnung beispielsweise Pinning-Effekte unberücksichtigt bleiben.
- Die Messdaten zeigen, dass mit steigendem *rms*-Wert auch die Snap In-Wahrscheinlichkeit steigt, was mit einer exponentiellen Funktion beschrieben werden kann. Auch hier zeigt sich, dass ein oberes Limit erreicht wird, denn das sehr raue Filtermaterial Mullit weist stark abweichende Ergebnisse auf. Eine stärkere Übersättigung erhöht ebenfalls die Snap In-Wahrscheinlichkeit. Beim Vergleich mit den modellierten VAN DER WAALS-Kräften ohne und mit Luftschichten und Kapillarkräften aufgrund von Snap Ins mit den experimentellen Daten treten allerdings Diskrepanzen auf, die auf Kapillarkräfte ohne detektierte Snap In-Events hinweisen, welchem zum jetzigen Zeitpunkt jedoch nicht klar von den anderen Effekten unterschieden werden können.

6 Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung und Berechnung von Haftkräften auf rauen Oberflächen, wobei der technologische Hintergrund bei der modellhaften Beschreibung des Metallschmelzefiltrationsprozesses liegt. Dazu wurden vorrangig Filtermaterialien und Modellinklusionspartikel genutzt, welche für den Sonderforschungsbereich 920 relevant sind.

Zunächst wurde der Stand der Technik hinsichtlich der Reinigungsmethoden bei Metallschmelzen insbesondere der Metallschmelzefiltration, der Rasterkraftmikroskopie, der Benetzbarkeit von Oberflächen sowie Oberflächenenergiemodelle, relevanter Haftkräfte auf idealen und nicht idealen Oberflächen und spezielle Phänomene wie Haftkräfte unter erhöhten Temperaturen oder Nanoblasen-Kapillarkräfte behandelt.

Der Material- und Methodenteil umfasst die Beschreibung und Charakterisierung der verwendeten Materialien (Substrate, Partikel, Flüssigkeiten) und erläutert genutzte Messgeräte und experimentelle Setups. Außerdem werden hier bereits einige Vorbetrachtungen dargestellt, wie beispielsweise die Wasserqualität, Silanisierung oder auch der gewählte Auswertalgorithmus für retardierende HAMAKER-Konstanten.

Der Auswerteteil untergliedert sich in drei Teile, wobei zunächst auf die Problematik der Rauheitscharakterisierung eingegangen wird und Lösungsansätze vorgestellt werden. Anschließend werden Kontaktwinkeldaten und die daraus ermittelten Oberflächenenergien bzw. -verteilungen nach gängigen Modellen ermittelt und kritisch bewertet. Darauf folgen Ergebnisse aller Haftkraftverteilungen von Filtermaterialien und Sondergeometrien im wasserbasierten Modellsystem, wobei Zusammenhänge mit Benetzungseigenschaften, Rauheit sowie Übersättigungsgrad untersucht wurden. Die Nachbetrachtungen zu den kraftspektroskopischen Ergebnissen enthalten außerdem Haftkraftmessungen unter erhöhten Temperaturen und zeigen Temperatur-Haftkraft-Zusammenhänge. Die Zusammenfassungen der wichtigsten Ergebnisse der drei Teile finden sich in den Kapiteln [4.1.4](#), [4.2.5](#) und [4.3.5](#).

Schließlich beschäftigt sich der Modellierungspart mit der modellhaften Beschreibung von VAN DER WAALS-Kräften auf rauen Oberflächen unter Nutzung gängiger Modelle und der Verwendung der aus dem Auswerteteil ermittelten Rauheitsverteilungen. In einem weiteren Schritt wird ein exakteres Modell, welches Schichten und Retardation berücksichtigt, mit AFM-Scans verknüpft, mit den experimentellen Daten verglichen und schließlich gezeigt, dass polare Wechselwirkungen bei welchen ermittelte Oberflächenenergien benötigt werden, nicht für Haftkräfte im Übergangsbereich VAN DER WAALS-Kapillarkraft verantwortlich sind. Weiterhin werden Partikel-Blase-Kontakte zwischen Modellpartikeln und mit Nanoblasen bedeckten

Filtermaterialoberflächen untersucht und erläutert weswegen gängige Modelle zu überhöhten Kräften führen sowie der Zusammenhang zwischen Rauheitsparameter und Snap-In-Wahrscheinlichkeit untersucht. Die Zusammenfassung dieses Parts findet sich in Kapitel [5.4.1](#).

6.2 Ausblick

Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen einen ersten Überblick über das Zusammenspiel von Rauheit, Benetzbarkeit und Haftkraft am Beispiel von Filtermaterialien aus der Metallschmelzefiltration geben. Unter den gegebenen Voraussetzungen wurden dabei theoretische Modellansätze an Beispielen diskutiert und bewertet, um Einfluss und Korrelation auftretender Phänomene besser quantifizieren zu können. Dabei blieben einige Fragestellungen unberücksichtigt bzw. wurde nicht in Gänze untersucht.

Im Kapitel [4.1.4](#) wäre bei weiterführenden Untersuchungen von Interesse, wie hoch die Mindestauflösung bei kleineren Partikeln zu wählen ist, um den Kontaktbereich noch gut abbilden zu können. Die Daten der Kontaktbereiche beziehen sich vorrangig auf Partikel mit $R \approx 15 \mu\text{m}$, die schlecht filtrierbaren Einschlüsse, welche durch spätere Agglomeration bruchauslösend wirken können, besitzen aber Partikelgrößen um etwa $5 \mu\text{m}$. Ebenfalls sinnvoll wäre eine präzisere Berechnung der Penetration bei Kontakt (welche anschließend in Haftkraftmodelle einfließt), da hier nur idealisierte Geometrien und Raumtemperatur angenommen wurden, beides aber für den Realprozess unzutreffend ist. Es wurde gezeigt, wie man aus wenigen Aufnahmen (maximal 25) recht viele Daten gewinnen kann; berücksichtigt man aber die Scan-Größen, wäre eine Analyse des Fehlers welcher sich aus der geringen Zahl AFM-Scans ergibt bezogen auf eine hohe Zahl an Aufnahmen an unterschiedlichen Stellen des Filtermaterials wünschenswert. Tritt bei Filtermaterialien kein selbstähnliches Verhalten im relevanten Größenbereich auf, müssen zum momentanen Zeitpunkt neue Scans erfolgen. Hier sollte eine effizientere Alternative gefunden werden.

Kapitel [4.2.5](#) befasst sich ausschließlich mit statischen Kontaktwinkeln, obwohl man bei Berücksichtigung des Prozesses eher von einem dynamischen System ausgehen muss (z.B. Kontakt Schmelze-Filter, Strömung während des Prozesses, Partikel-Blase Kontakt, usw.), sodass eher dynamische Kontaktwinkelmessungen infrage kommen (diese können jedoch nicht bei Oberflächenenergiemodellen einbezogen werden). Auch vor dem Hintergrund rauer, chemisch inhomogener Filtermaterialien sollten dynamische Kontaktwinkel und die resultierende Hysterese gemessen werden. Auch wenn die bestehenden Modelle zur Bestimmung von Oberflächenenergien sehr kritisch diskutiert wurden, wäre es sinnvoll Untersuchungen auf idealen Oberflächen über ein breites Temperaturregime durchzuführen, wobei nicht nur gängige Kontaktwinkelflüssigkeiten, sondern bezogen auf den SFB 920 auch Modellschmelzen wie Quecksilber (ohne Oxidschicht) oder Gallium (mit Oxidschicht) eingesetzt werden. Dadurch könnte eine Erweiterung der Modelle um den fraglichen Temperatureinfluss erfolgen. Unklar ist auch, inwieweit Luftschichten auf den Materialoberflächen exakter mit in die Modelle einbezogen werden können.

Das Kapitel [4.3.5](#) beinhaltet ausschließlich Filtermaterialien aus den ersten beiden Förderperioden des SFB 920; der Fokus zukünftiger Messungen sollte beispielsweise bei Filtermaterialien im Rauheitsbereich zwischen MR70 und Mullit liegen; es

sollten umweltfreundliche Filtermaterialien oder aber die zeitabhängige Bildung der in-situ Schicht auf dem Filtermaterial bei der Stahlschmelzefiltration und der dadurch zeitabhängige Einfluss auf die Haftkräfte untersucht werden. Die Ergebnisse der Haftkraftmessungen sollten schließlich stärker in die numerische Simulation der Metallschmelzefiltration fließen, um beispielsweise auch Redispergiereffekte zu berücksichtigen. In erster Näherung könnten die Fits der Haftkraftverteilung verwendet werden, sobald ein Partikel-Wand-Kontakt auftritt. Sobald die Simulation auch Blasen beinhaltet, könnten je nach dem ob es einen Partikel-Filterwand- bzw. Partikel-Blase-Filterwand-Kontakt gibt, die entwickelten Modelle implementiert werden. Die Haftkraftgleichung bei erhöhten Temperaturen wurde ausschließlich mit PS-Partikeln aufgestellt. Hier müsste eine Prüfung der Gleichung mit anderen Materialien erfolgen. Ebenfalls von Interesse wären Messungen auf rauen bzw. angerauten Oberflächen, um näher an reale Bedingungen zu gelangen.

Das entwickelte VAN DER WAALS-Kraftmodell nach DAGASTINE und COOPER berücksichtigt momentan nur eine homogene Beschichtung mit PTFE und Luft, was unter realen Bedingungen sehr unwahrscheinlich ist. Es kann davon ausgegangen werden, dass beim Silanisierprozess in den Poren mehr Silan verbleibt als bei den peaks, was auch für die Luftschichten gültig ist. Eine Software-Implementierung (z. B. in MatLAB) könnte in erster Näherung die Gesamtfläche des Substrats in Höhenkategorien unterteilen und entsprechend abhängige Schichtdicken dazu addieren. Anschließend sollte der Vergleich mit der homogenen Beschichtung erfolgen. Aus Zeitgründen wurden nur wenige Filtermaterial-Partikel-Systeme mit dem entwickelten Modell untersucht. Die Berechnung weiterer Systeme kann durch Parallelisierung und leistungsfähigere Rechentechnik deutlich effizienter gestaltet werden. Ein Nanoblasen-Kapillarkraftmodell, welches tatsächliche Größenverhältnisse und multiple Partikel-Blase-Kontakte berücksichtigt, muss noch entwickelt werden. Im ersten Schritt könnte man statt der herkömmlichen LAPLACE-Gleichung die Stabilitätsmodelle von LIU und ZHANG verwenden. Von Interesse ist außerdem, wie die Blasengenerierung bei Partikel-Oberfläche-Kontakt im Falle der rauen Materialien stattfindet und welche Größen diesen Prozess beeinflussen.

Für die Weiterentwicklung der Filter für die Metallschmelzefiltration stellen vor allem die Bereiche hoher Strömungsgeschwindigkeiten die kritischen Stellen dar. Gepaart mit reinen VAN DER WAALS-Kräften ohne Luftschichten bzw. ohne Kapillarkräfte infolge von Blasen ist die Abscheidung dort eher gering einzustufen. Es sollte daher das primäre Ziel sein, die Strömung für die Abscheidung vorteilhaft zu beeinflussen (z.B. über tropfenförmige Stege, eine gewisse Anzahl geschlossener Poren an welchen die Strömung umgeleitet wird und die beschriebenen Transportmechanismen relevant werden) sowie möglichst viele Kapillareffekte beim Partikel-Filterwand-Kontakt durch gezielte Oberflächenmorphologie zu erzeugen.

7 Anhang

7.1 Ergänzungen zum Kapitel Stand der Technik

Ergänzungen zur Rasterkraftmikroskopie

Die Änderung des E-Moduls in Abhängigkeit von der Temperatur und der Einfluss auf den Gütefaktor des Cantilevers Q können wie folgt angegeben werden:

$$E = E_0 - BT e^{-\frac{T_0}{T}} \quad f_{\text{res},0} = 0.162 \frac{d_C}{l_C^2} \sqrt{\frac{E}{\rho_C}} \quad Q = \frac{f_0}{\Delta f} \quad (7.1)$$

Beispielhaft ist die Herstellung eines colloidal probe Cantilevers in der nachfolgenden Abbildung gezeigt; es handelt sich hierbei um die Mobile Cantilever Technique, da mittels AFM Scan Head und Lichtmikroskop gearbeitet wurde.

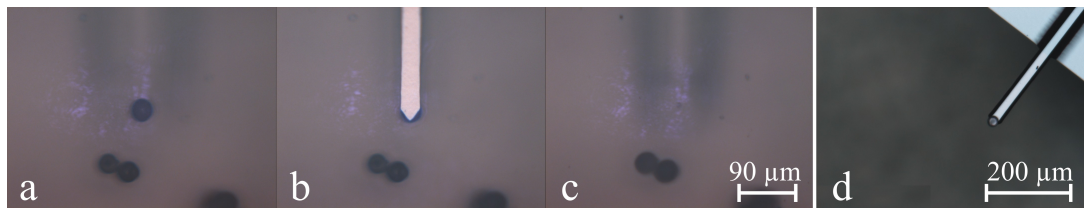


Abbildung 7.1: Herstellung eines cp-Cantilevers mittels Bewegter-Cantilever-Methode

Ergänzungen zur HAMAKER-Konstante

Einen Einfluss auf die HAMAKER-Konstante haben Ionen in wässrigen Lösungen, wobei vorrangig KEESOM- und DEBYE-Wechselwirkungen beeinflusst werden, da durch die Ausbildung der Doppelschichten diese Wechselwirkungen gedämpft werden [\[417\]](#).

$$A_{\text{H132}}(\kappa) = A_{\text{H132}}(1 + 2\kappa L)e^{2\kappa L} \quad (7.2)$$

mit der inversen DEBYE-Länge $\kappa = \frac{\sqrt{c}}{0,304}$ bei 1:1 Elektrolyten.

Eine einfache Berechnung der HAMAKER-Konstanten kann, unter Berücksichtigung einer konstanten Lichtgeschwindigkeit, mit nachfolgender Approximation durchgeführt werden:

$$A_{\text{H132}} = \frac{3}{2} k_B T \cdot \sum_{n=0}' \Delta_{13} \Delta_{23} (1 + r_m) e^{-r_m} \quad r_m = \frac{2L \sqrt{\epsilon(i\zeta_n)}}{c} \zeta_n \quad (7.3)$$

Ergänzungen zu hydrophoben Wechselwirkungen

Zum besseren Verständnis sind nachfolgend mögliche Ursachen hydrophober Wechselwirkungen schematisch dargestellt.

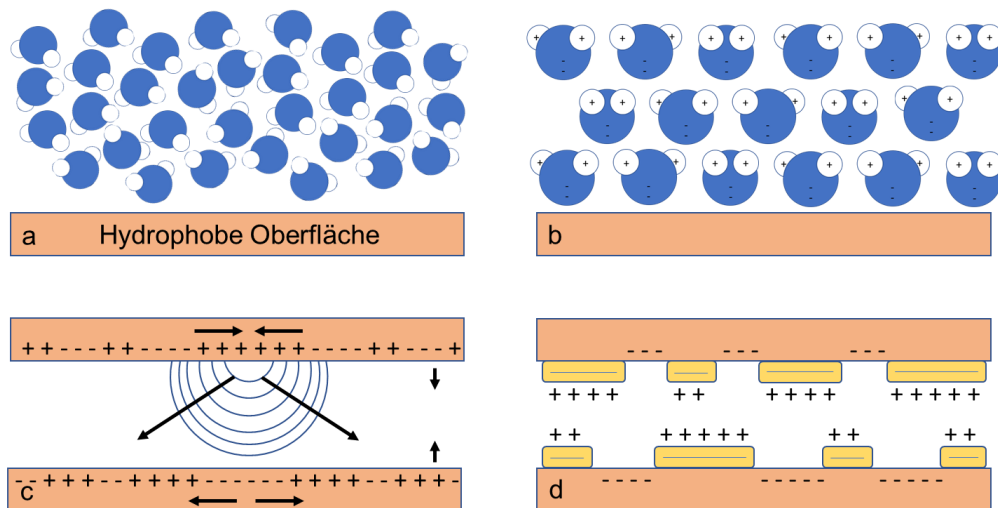


Abbildung 7.2: mögliche Mechanismen für hydrophobe Wechselwirkungen: a) Strukturierung von Wassermolekülen, b) eine verstärkte Wasserstrukturierung durch gelöste hydrophobe Stoffe, c) Ladungsfluktuationen der hydrophoben Oberfläche d) Ladungsfluktuationen durch die Ausbildung von inselartigen Bilayern

7.2 Ergänzungen zum Kapitel Material und Methoden

Zusammensetzung der Proben

Nachfolgend wird die Herstellung der untersuchten Filtermaterialproben sowie deren Zusammensetzung erläutert. Die Substrate wurden vom Institut für Keramik, Glas und Baustoffe der TU Bergakademie Freiberg gestellt.

Die Zusammensetzung der gegossenen Filtermaterialplatten ist in Tabelle 7.1 ersichtlich.

Tabelle 7.1: Zusammensetzung Schlicker der gegossenen Filtermaterialien

in ma-%	Hersteller	MR70	MR70/nanoAl ₂ O ₃	T60-64	CT3000/CT9/T60-64	NO 625
CT9 FG	Almatis B.V.				33,3	
CT 3000 SG	Almatis B.V.				33,3	
T60-64 45 µm	Almatis B.V.			100	33,3	
Martoxid MR70	Martinswerk GmbH	100	70,0			
Al ₂ O ₃ Nano-Powder	IIL Technologies		30,0			
NABALOX MO 625-31	Nabaltec AG					100
Feststoffanteil		> 80,0	> 80,0	> 80,0	> 80,0	> 80,0
Optapix AC 170	Zschimmer & Schwarz	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Dolapix CE 64	Zschimmer & Schwarz	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Brenntemperatur in °C		1600	1600	1600	1600	1600

Optapix wird als Bindemittel verwendet, Dolapix als Dispergierhilfsmittel. Feststoffe, Additive und Wasser wurden zu Schlickern vermischt, welche jeweils auf einem Rollenstuhl homogenisiert wurden. Anschließend wurden diese auf Filterpapier gegossen, getrocknet und schließlich bei 1600°C versintert.

Die Zusammensetzung der Beschichtungen sind in Tabelle 7.2 gelistet.

Tabelle 7.2: Zusammensetzung Schlicker der Filter-Beschichtungen

in ma-%	Hersteller	Al ₂ O ₃	MgAl ₂ O ₄	3Al ₂ O ₃ · SiO ₂	TiO ₂
CT9 FG	Almatis B.V.	33,3			
CT 3000 SG	Almatis B.V.	33,3			
T60-64 45 µm	Almatis B.V.	33,3			
Spinell AR78 0-0,02 µm	Almatis B.V.		50,0		
Spinell AR78 0-0,0045 µm	Almatis B.V.		50,0		
Mullit SYMULOX M72 K0C	Nabaltec AG			36,0	
Mullit WFM 0-0,08 mm	Treibacher Industrie AG			36,0	
SiO ₂ RW-Füller	RW silicium			8,0	
TiO ₂ R320	Sachtleben Chemie GmbH				100
Feststoffanteil		71,4	63,3	60,0	50,0
Optapix AC 170	Zschimmer & Schwarz	1,0	1,0	1,0	1,0
Dolapix CE 64	Zschimmer & Schwarz	0,6	0,6	0,6	0,6
Brenntemperatur in °C		1600	1600	1600	1300

Der mit Wasser vermischte Schlicker wird auf Al₂O₃-Filtermaterialssubstrate (zuvor bei 60 MPa verpresst) aufgetragen und dann unter den angegebenen Temperaturen gebrannt; bei TiO₂ wird ein TiO₂-Substrat genutzt (hier kam es bei beschichteten Al₂O₃-Filtern zu so starker Schwindung, dass auf TiO₂ übergegangen wurde). Wie aus der Tabelle ersichtlich entspricht „Al₂O₃“ dem Standardfilter CT3000/CT9/T60-64.

Die Zusammensetzungen der kohlenstoffgebundenen Filtermaterialssubstrate sind in Tabelle 7.3 aufgeführt.

Tabelle 7.3: Zusammensetzung Schlicker der kohlenstoffgebundenen Filtermaterialien

in ma-%	Hersteller	Al ₂ O ₃ -C _m	Al ₂ O ₃ -C _r	AC95-5
Al ₂ O ₃ CL370	Almatis B.V.		66,0	23,4
MR70	Martinswerk GmbH	66,0		70,3
Carbores P	Rütgers GmbH	20,0	20,0	6,3
Luvomaxx N-991	Lehmann & Voss & Co.	6,3	6,3	
AF96-97	Graphit Kropfmühl	7,7	7,7	
Feststoffanteil		70,0	76,7	65,0
Castament VP95L	BASF	0,3	0,3	0,3
Contraspum K1012	Zschimmer & Schwarz	0,1	0,1	0,1
Ligninsulfonat C12C	Otto Dille	1,5	1,5	1,5
Brenntemperatur in °C		800	800	1400

Carbores P (Kohlenteerpech), Luvomaxx N-991 (Ruß) und AF96-97 (Graphit) sorgen für den C-Gehalt im kohlenstoffgebundenen Filter. Als Additive werden als Benetzungsmittel Ammoniumligninsulfonat, als Dispergiermittel Castament und als Entschäumer Contraspum eingesetzt und mit Wasser und den Feststoffanteilen vermischt. Der Schlicker wird getrocknet, gemörsert auf < 800 µm und anschließend uniaxial bei 40 MPa verpresst, wobei die Al₂O₃-C-Substrate bei 800°C und das AC95-5-Substrat bei 1400°C verkocht werden.

Ergebnisse Wasserqualität und berechnete HAMAKER-Konstanten

Nachfolgend sind die Ergebnisse der Entnahmestelle „Oberer Arbeitssaal“ dargestellt. Die Abkürzungen in den Tabellen entsprechen MED: Median, MW: Mittelwert und STABW: Standardabweichung. Eine Hauptkomponentenanalyse ergab keinen signifikanten Einfluss einer Hauptkomponente. Während Fe-, Al- und K-Ionen nur in geringem Maße vorkommen, sind vor allem die Calcium- und Natriumgehalte recht hoch.

in mg/L	MED	MW	STABW
Na ⁺	10,201	10,256	0,170
K ⁺	1,439	1,445	0,026
Mg ²⁺	4,257	4,222	0,202
Ca ²⁺	24,801	24,976	0,521
Al ³⁺	0,003	0,005	0,001
Fe ³⁺	0,000	0,001	0,002

Tabelle 7.4: Kennwerte Leitungswasser

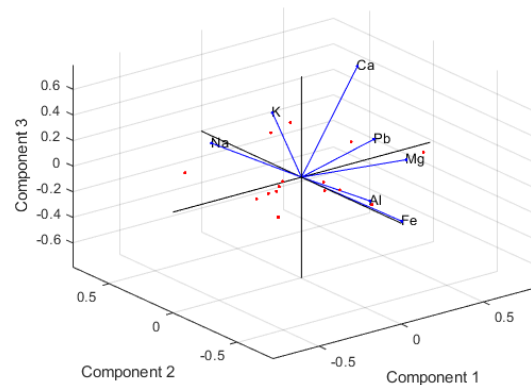


Abbildung 7.3: Biplot Leitungswasser

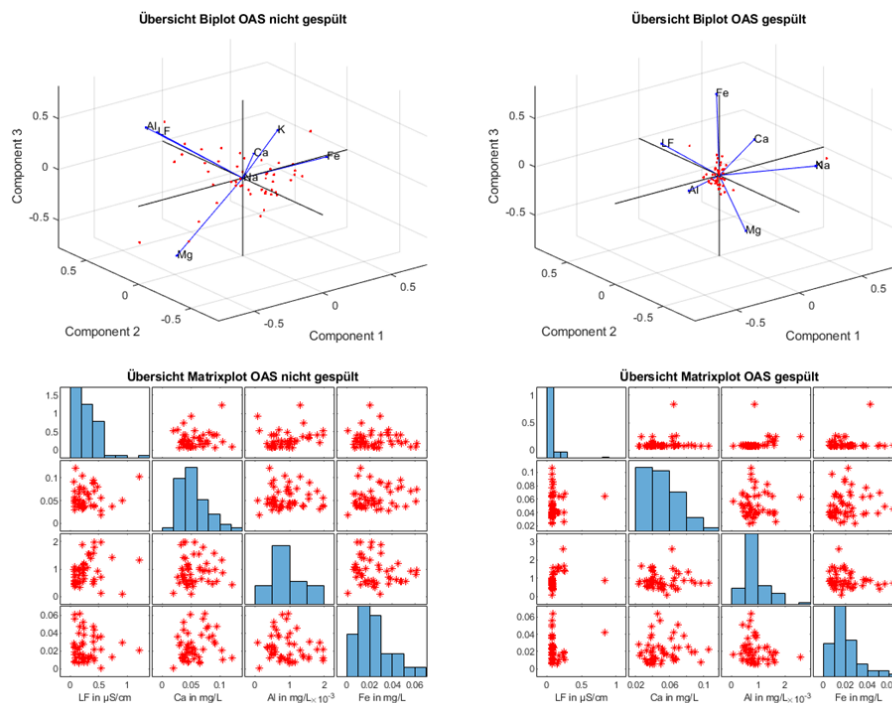


Abbildung 7.4: Prüfung möglicher Korrelationen vor bzw. nach Spülen für die Entnahmestelle „Oberer Arbeitssaal“

Interessant ist auch ein Vergleich zwischen einer direkten Entnahme, d.h. hier lagert das Wasser für längere Zeit in der Patrone, und nach einer Spüldauer zwischen, 5 – 15 s (der Leitfähigkeitsmesswert erreicht ein Minimum). Die Unterschiede sind marginal, die Leitfähigkeitsmessung nicht aussagekräftig. Eine Untersuchung des DI-Wassers zeigt, dass Na⁺, K⁺ und Mg²⁺ um 100 % entfernt werden, Ca²⁺ zu ≈ 99,8 % und Al³⁺ zu ≈ 74,1 %. Eisenionen werden also erst durch die Patrone eingebracht. Der zeitliche Verlauf zeigt, dass die Leistung der Patrone im gewählten Zeitraum nicht signifikant abgenommen hat; es ist bei der gemessenen Kationenkonzentration mit einer gleichbleibenden Qualität innerhalb eines gewissen Schwankungsbereichs zu rechnen. Korrelationen zwischen Leitfähigkeitsmesser (an der Patrone) und Ka-

tionen können, bis auf Al^{3+} , nicht festgestellt werden; ebenso sind Korrelationen zwischen Kationen eher unwahrscheinlich (Abbildung 7.4). Vektoren zeigen in verschiedene Richtungen, keine Korrelationen im Matrixplot).

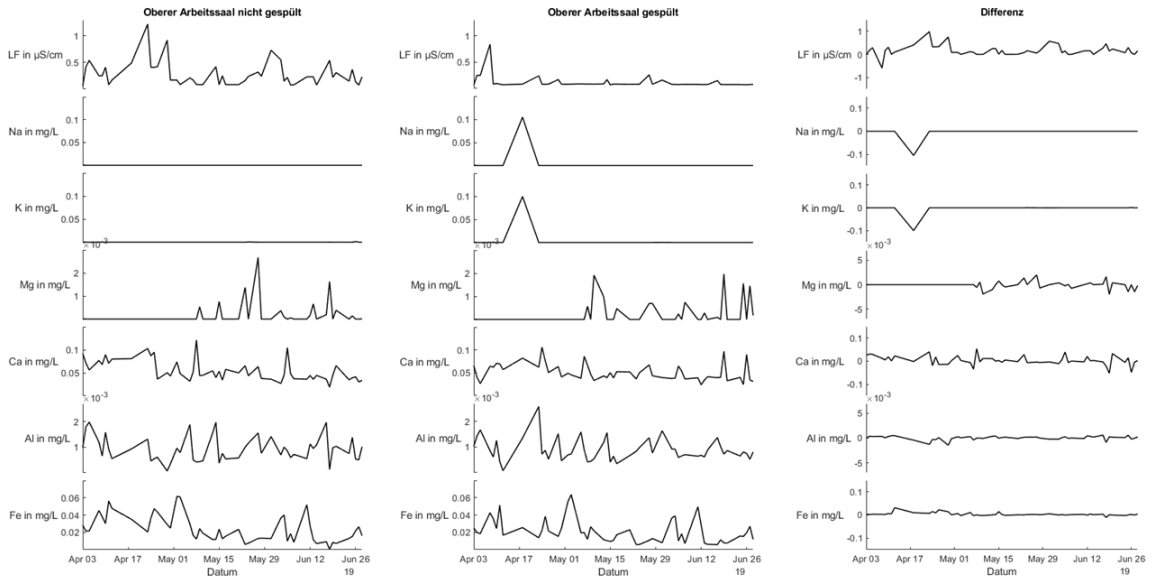


Abbildung 7.5: Verlauf der Leitfähigkeit- und Kationkonzentrationsmessung über den Messzeitraum für die Entnahmestelle „Oberer Arbeitssaal“

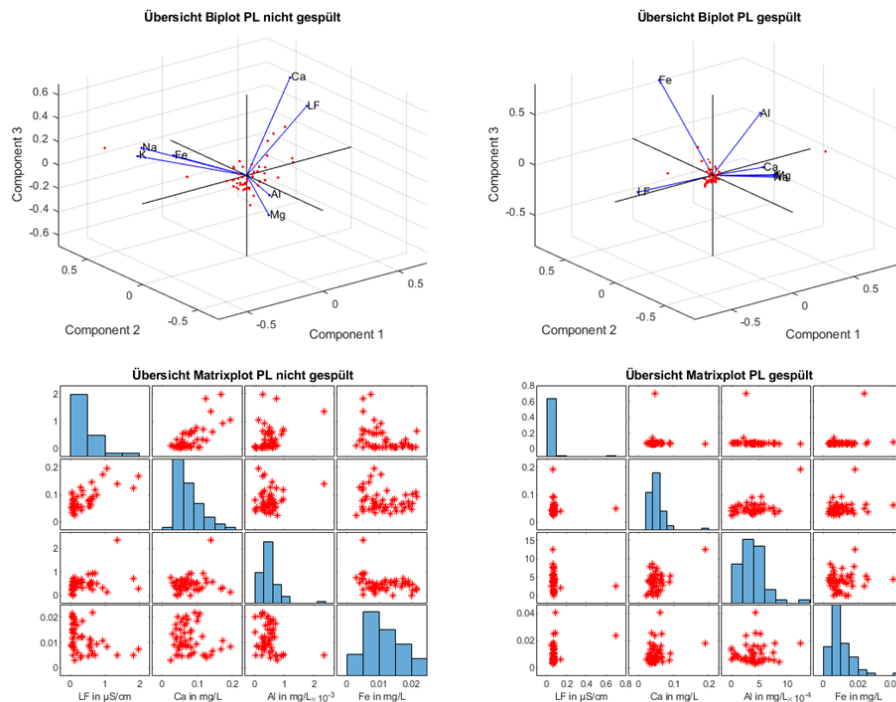


Abbildung 7.6: Prüfung möglicher Korrelationen vor bzw. nach Spülen für die Entnahmestelle „Polymerisationslabor“

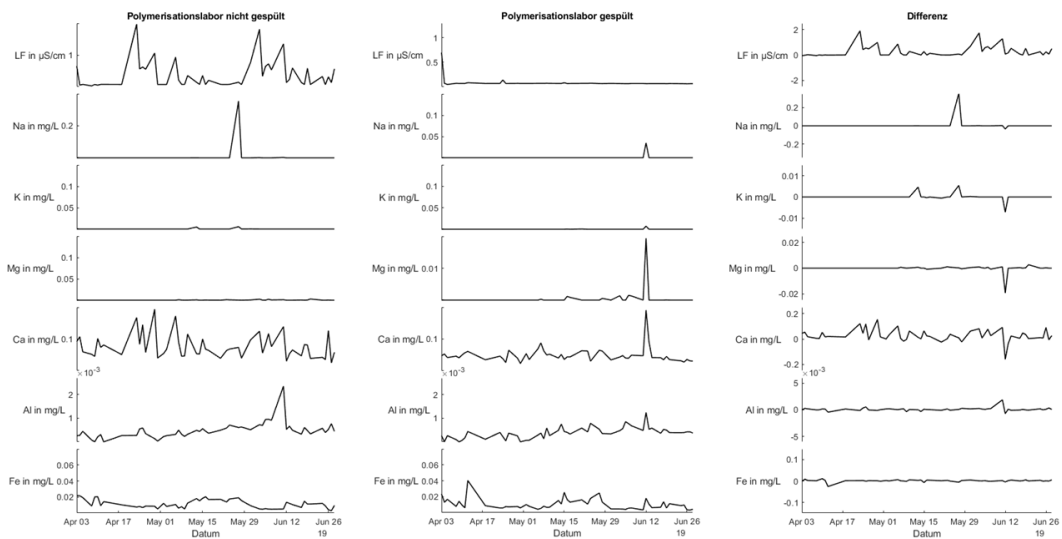


Abbildung 7.7: Verlauf der Leitfähigkeit- und Kationenkonzentrationsmessung über den Messzeitraum für die Entnahmestelle „Polymerisationslabor“

Die Ergebnisse der Entnahmestelle „Polymerisationslabor“ sind in den Abbildungen [7.6](#) und [7.7](#) dargestellt. Eine Darstellung der Kationengehalte über der Zeit zeigt ähnliche Ergebnisse wie bei der ersten Entnahmestelle; die Al^{3+} und Fe^{3+} -Gehalte sind etwas geringer. Die Mengen an Kationen liegen bei beiden Entnahmestellen sehr niedrig. In Tabelle [7.5](#) sind die nicht-retardierenden HAMAKER-Konstanten mit und ohne Beeinflussung durch Elektrolyte im Wasser (aus der ICP-OES-Messung) gelistet. Dabei wurden die mittleren Konzentrationen der Entnahmestelle „Oberer Arbeitssaal“ für die Berechnung genutzt. Aufgrund der niedrigen Konzentrationen ist keine Beeinflussung der HAMAKER-Konstanten erkennbar.

Tabelle 7.5: HAMAKER-Konstanten ohne und mit Berücksichtigung gemessener Kationenkonzentrationen beispielhaft für die Entnahmestelle „Oberer Arbeitssaal“

			ohne Elektrolyt	CaCl_2 $1,13 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	AlCl_3 $2,84 \cdot 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$	CaCl_2 $3,27 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{L}}$
			$A_H \text{ in } 10^{-20} \text{ J}$			
Al_2O_3	H_2O	Al_2O_3	3,672	3,672	3,672	3,672
		TiO_2	3,110	3,110	3,110	3,110
		MgAl_2O_4	2,971	2,971	2,971	2,971
		SiO_2	0,977	0,977	0,977	0,977
PTFE	H_2O	Al_2O_3	-0,188	-0,188	-0,188	-0,188
		SiO_2	0,230	0,230	0,230	0,230

Einfluss Haltezeit bei deformierbarer colloidal probe

Nachfolgend wird der Einfluss einer Haltezeit bei einer colloidal probe aus Polystyrol auf im Wasser befindliches silanisiertes MR70 gezeigt.

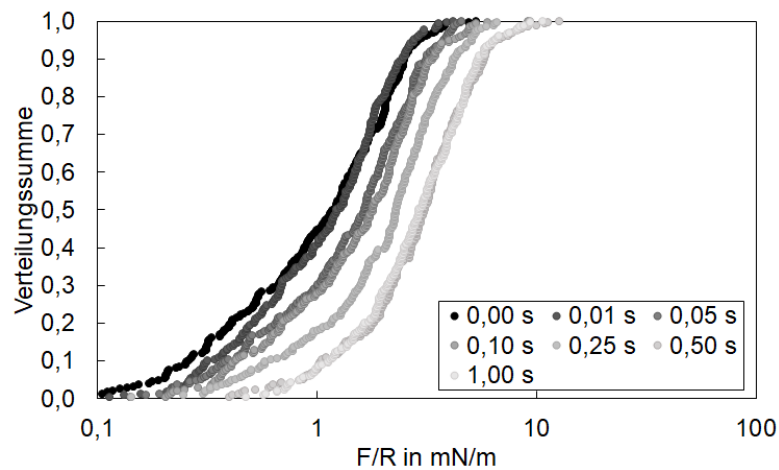


Abbildung 7.8: Haftkraftverteilungen unterschiedlicher Haltezeiten im hydrophobierten PS-H₂O-Al₂O₃

Der Verlauf ähnelt dem in Abbildung [3.8](#), d. h. mit höherer Haltezeit steigt die durchschnittliche Haftkraft an. Unterschiede zwischen 0 s und 10 ms sowie 0,5 s und 1,0 s sind marginal. Haftkraftmessungen bis 5 s zeigen keine weitere Änderung.

7.3 Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Rauheit

DMT-Modell

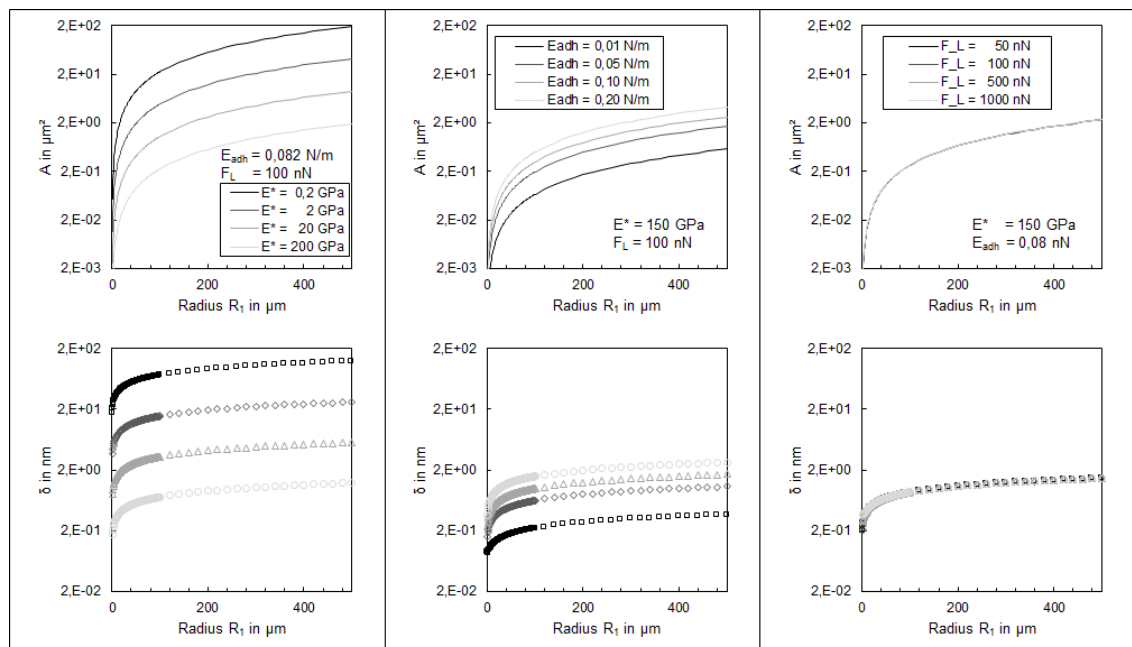


Abbildung 7.9: Kontaktflächen (oben) und Penetrationstiefen (unten) bei Variation von reduziertem E-Modul E^* , Adhäsionsarbeit E_{adh}^A und Anpresskraft F_L für unterschiedliche Partikelradien

Für zwei „harte“ ideale Oberflächen wurden unter Variation von reduziertem E-Modul E^* , Adhäsionsarbeit E_{adh}^A und Anpresskraft F_L für relevante Partikelradien die dazugehörigen Kontaktflächen A und Penetrationstiefen δ ermittelt. Wie in Abbildung 7.9 zu sehen, ist bei hohem reduzierten E-Modul und mittlerer Adhäsionsarbeit kein signifikanter Einfluss durch die Anpresskraft ermittelbar, jedoch führt eine Erhöhung der Adhäsionsarbeit zu einem merklichen Anstieg der Kontaktfläche und Penetrationstiefe. Entscheidend ist auch das reduzierte E-Modul: Bei steigender Materialsteifigkeit werden die Oberflächen deutlich weniger deformiert. Für die Größenordnung der colloidal probes liegt die Kontaktfläche jedoch in allen Fällen unter $1 \mu\text{m}^2$, die Penetrationstiefe reicht von 0,5 bis 10 nm für relevante Stoffkombinationen.

verwendete Verteilungen

Für die Bewertung der z-Werte wurde geprüft, inwiefern die Daten einer bekannten Wahrscheinlichkeitsverteilung entsprechen. In der Literatur wird bei Rauheiten hauptsächlich von normalverteilten oder WEIBULL-verteilten Daten gesprochen. Bekannt ist aber auch, dass gewisse Prozesse lognormalverteilte Eigenschaften aufweisen, weswegen sich die Autorin ausschließlich auf diese drei Verteilungen beschränkt hat. Die mittels MatLAB verwendete Normalverteilung ist eine zweiparametrische Verteilung, welche auch als GAUSS-Verteilung bekannt ist. Der Lageparameter μ entspricht dem Mittelwert bzw. Erwartungswert und der Skalen-/Breitenparameter σ der Standardabweichung.

$$f(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad F(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot \int_{-\infty}^x e^{-0,5\left(\frac{t-\mu}{\sigma}\right)^2} dt \quad (7.4)$$

Als Lognormalverteilung (GALTON-Verteilung) bezeichnet man eine Verteilung, bei welcher logarithmisch aufgetragene Daten normalverteilt vorliegen. Die Daten müssen positiv sein, deshalb wurden die z-Werte in den positiven Bereich verschoben. Während die Normalverteilung auf dem zentralen Grenzwertsatz beruht (also additive Überlagerung der Effekte), geht man bei der Lognormalverteilung von sich multiplizierenden Zufallsprozessen aus, die zur Verteilung der Daten beitragen. Die WEIBULL-Verteilung,

$$f(x) = \frac{b}{a} \left(\frac{x}{a}\right)^{b-1} \cdot e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^b} \quad F(x) = \int_0^x b a^{-b} t^{b-1} e^{-\left(\frac{t}{a}\right)^b} dt = 1 - e^{-\left(\frac{x}{a}\right)^b} \quad (7.5)$$

ist eine zweiparametrische Verteilung, welche ursprünglich zur Beschreibung von Ausfallwahrscheinlichkeiten bei Bauteilen Verwendung fand. Sie ist in ihrer Form sehr flexibel und kann je nach Parameterwahl auch in eine Exponential- oder RAYLEIGH-Verteilung übergehen bzw. einer Normalverteilung ähneln.

statistischer Test

Um wissenschaftlich zu überprüfen, ob eine Annahme widerlegt werden kann, werden oft statistische Tests, in diesem Fall Signifikanztests, durchgeführt. Dazu wird eine Hypothese H_0 , Nullhypothese genannt sowie deren Alternative H_1 , die Gegen-

hypothese, aufgestellt. Es gibt demnach zwei Möglichkeiten:

$$T(\text{Daten}) = \begin{cases} 0 & H_0 \text{ ist möglich} \\ 1 & H_0 \text{ wird abgelehnt} \end{cases} \quad (7.6)$$

Daraus kann nun eine Entscheidungsregel festgelegt werden. Zu testende Größen können Lageparameter (z. B. Mittelwert), Streuparameter (Varianz), aber auch Unabhängigkeiten oder Verteilungen sein. Je nach Test müssen gewisse Voraussetzungen erfüllt werden (z.B. einseitiger t-Test: normalverteilte Daten) und es sollte sich grundsätzlich um eine repräsentative Stichprobe handeln. Im Falle naturwissenschaftlicher Fragestellungen wird dem Risiko, sich dennoch zu irren ein Signifikanzlevel von 5 % zugeordnet. Wird ein statistischer Test durchgeführt, erhält man den sogenannten p-Wert, welcher dem kleinsten Signifikanzlevel entspricht, bei welchem der Test gerade noch abgelehnt wird. Die Nullhypothese gilt als abgelehnt, wenn der ausgegebene p-Wert $\leq 5\%$ beträgt, d.h. die Wahrscheinlichkeit eines Fehlers 1. Art liegt unter dem Signifikanzlevel. Wurde die Nullhypothese angenommen, d.h. $p > 5\%$, bedeutet dies aber nicht, dass diese stimmt, da die Größe des systematischen Fehlers (Bias, Fehler 2. Art) unbekannt ist.

χ^2 -Goodness-of-Fit-Test

Der in MatLAB implementierte χ^2 -Goodness-of-Fit-Test (*chi2gof*) wird genutzt, um zu prüfen, ob die Daten einer vorgegebenen Verteilung entsprechen. Die Daten werden in Klassen (bins) eingeteilt und mit der entsprechenden Verteilung verglichen; das heißt jedoch auch, dass eine entsprechende Menge an Daten vorhanden sein muss und der Test abhängig von der Wahl der Klassen ist, weswegen diese im MatLAB-Skript konstant gehalten wurden. Es gilt:

- H_0 : Daten folgen der Verteilung
- H_1 : Daten folgen nicht der Verteilung

Die Teststatistik ist definiert als $\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{O_i - E_i}{E_i}$, mit der beobachteten Anzahl O_i und der zu erwartenden Anzahl E_i der Klasse i . Das Signifikanzlevel beträgt 5 %.

Datenreduktion zur Gewährleistung der Einhaltung der Teststatistik-Limits

Die Abbildung [7.10](#) zeigt, dass sich die Verteilung trotz Datenreduktion wenig ändert. Als Ausgangspunkt wurde der Grenzwert der Gültigkeit des statistischen Tests gewählt (500 Werte), d.h. dass beispielsweise für einen 256^2pixel^2 AFM-Scan die ursprüngliche (zuvor sortierte) Datenmenge von 65536 Werten auf 497 eingekürzt wurde, was jedem 132. Wert entspricht.

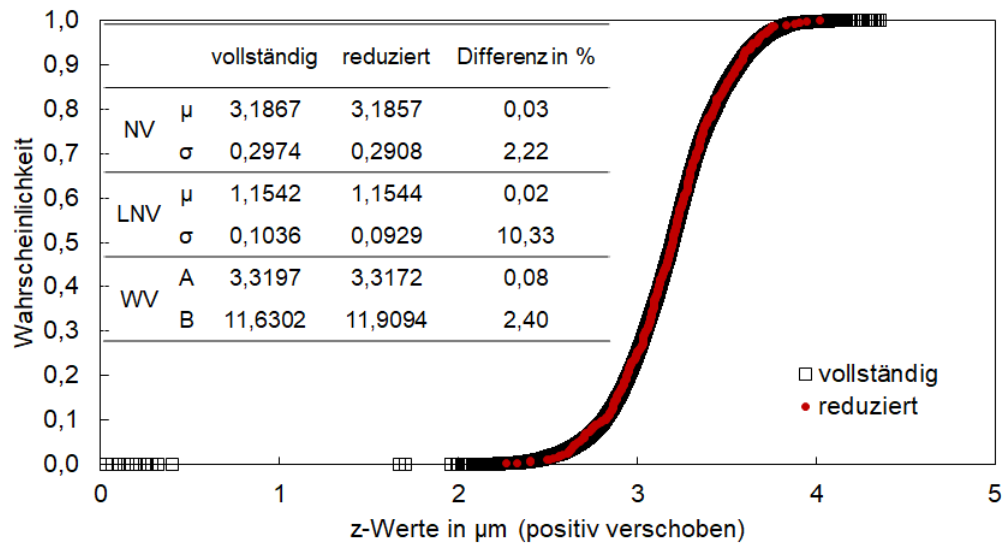


Abbildung 7.10: Vergleich vollständige und reduzierte Verteilung

Vergleich Rauheitsverteilung Radien/Höhen korrespondierende z-Werte

Um zu überprüfen, inwiefern Angaben zur Rauheitsverteilung entsprechenden z-Wert- bzw. Radien/Höhen-Verteilungen zuzuordnen sind, wurden mittels MatLAB-Routine normal- bzw. WEIBULL-verteilte Radien und Höhen vorgegeben und diese in Polarkoordinaten umgerechnet um die z-Werte zu generieren.

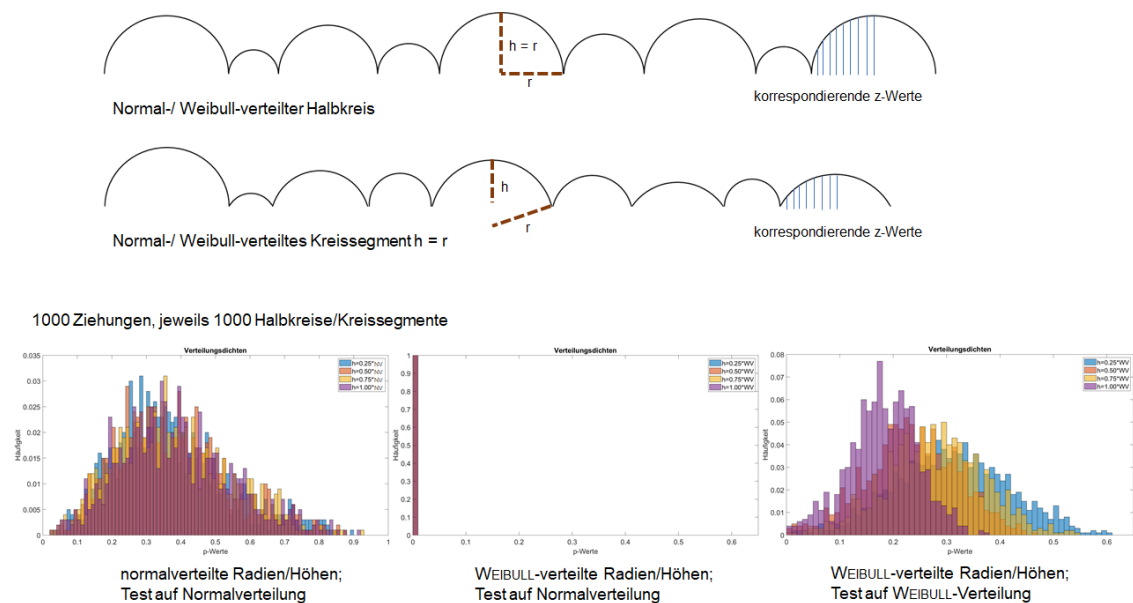


Abbildung 7.11: Oben: Schemata der computergenerierten Halbkreise/ Kreissegmente für die Berechnung der p-Werte aus den sich ergebenden z-Werten; unten: Resultate nach jeweils 1000facher Ziehung

Für jeweils 1000 solcher Radien mit korrespondierenden Höhen wurde geprüft, ob die z-Wert-Verteilung (auch hier reduzierte Datenmenge, s.o.) signifikant auf Normal- oder WEIBULL-Verteilung getestet wird, was insgesamt für je 1000 Ziehungen, d.h.

jeweils neu erstellten Radien-/Höhenverteilungen, erfolgte. Bei normalverteilten Radien/Höhen ist tatsächlich nur ein kleiner Teil signifikant, die Mehrheit der p-Werte liegt zwischen 0,25-0,45, wobei sich keine signifikanten Unterschiede für verschiedene Höhenverteilungen (und damit Eintauchwinkeln) zeigen. WEIBULL-verteilte Radien/Höhen führen bei Test der korrespondierenden z-Werte auf Normalverteilung in 100 % der Fälle zur Ablehnung der Nullhypothese, d.h. sind nicht normalverteilt. Bei Test auf WEIBULL-Verteilung ist der Anteil signifikanter p-Werte höher, auch zeigt sich mit zunehmender Annäherung der Kreissegmente an Halbkreise eine Linksverschiebung in Richtung kleinerer p-Werte. Die Verteilung der Rauheitsgeometrie (hier Radius und/oder Höhe) beeinflusst also nachhaltig die z-Wertverteilung. Bei realen Oberflächen ist die Ermittlung der Rauheitsgeometrie in der Regel schwierig, sodass aus dieser ersten Abschätzung vereinfacht zusammengefasst werden kann dass Rauheitsgeometrieverteilungen eine gleiche z-Wertverteilung aufweisen **können**, jedoch signifikant bei Annahme einer anderen Verteilung reagieren.

Einfluss Scan-Größe bzw. Auflösung auf p-Wert

Nachfolgend sind die p-Werte von einer MR70-Probe in Abhängigkeit von der Scan-Größe bzw. Auflösung für NV, LNV und WEIBULL-Verteilung dargestellt. Ersichtlich sind die signifikanten Abweichungen.

Tabelle 7.6: p-Werte gescannter MR70-Proben unterschiedlicher Auflösung bzw. Scan-Größe

Aufnahme	Auflösung in <i>pixel</i> ²	NV	LNV	Weibull
181026006005	512 ²	0,5505	2,29E-08	0,8046
181026007005	256 ²	0,9069E-04	1,2173E-18	0,0025
181026008005	128 ²	0,5169	1,5494E-09	0,7312
181026009005	64 ²	0,2454	1,3741E-10	0,6509
Aufnahme	Bildgröße in μm^2	NV	LNV	Weibull
181026010005	40x40	0,5389	1,0451E-4	0,0348
181026011005	20x20	0,0231	2,6084E-08	0,1898
181026012005	5x5	3,5811E-18	5,6329E-09	1,71E-15
181026013005	2,5x2,5	0,31317E-4	1,047E-22	0,0127

p-Werte der Al₂O₃-Proben für verschiedene Driftkorrekturen

Nachfolgend sind die jeweiligen p-Werte der untersuchten Aufnahmen mit der entsprechenden Nachbearbeitung für Normal-, Lognormal- und WEIBULLVERTEILUNG aufgeführt. Das Signifikanzlevel liegt bei 5 %.

Tabelle 7.7: p-Werte aller Aufnahmen der Al₂O₃-Proben für Rohbilder und nach der Bildbearbeitung „Ableitung“ (nicht signifikante Ergebnisse sind fett hervorgehoben)

Aufnahme	unbearbeitet			Ableitung		
	NV	LNV	Weibull	NV	LNV	Weibull
170103009001	2,3174E-06	0,0292	3,4346E-16	2,3174E-06	0,0292	3,4346E-16
170103011001	0,0057	7,8322E-06	0,0033	0,2133	5,3726E-5	0,0443
170103012001	4,6607E-11	8,792E-25	1,0384E-08	0,5995	0,0097	0,004
170103013001	0,0312	0,7978	6,1333E-10	0,0327	2,2046E-4	5,6903E-4
170103014001	0,1266	2,7392E-08	0,3124	0,152	1,4075E-10	0,1943
170103015001	0,3049	2,4142E-08	0,4608	0,0085	7,2273E-11	0,0519
170103016001	9,1255E-09	5,0885E-07	1,0885E-4	0,0036	1,926E-13	0,0059
170103017001	3,4647E-08	6,1544E-06	7,6653E-5	0,0118	1,3542E-11	0,0081
170104001001	0,0057	1,8171E-10	0,0358	0,0048	1,0331E-08	6,0537E-07
170104002001	4,0931E-11	1,1414E-20	8,3309E-09	0,0142	7,0568E-09	0,0036
170104003001	7,6586E-08	2,2214E-4	2,3151E-5	0,1221	2,642E-20	0,0793

Tabelle 7.8: p-Werte aller Aufnahmen der Al₂O₃-Proben für Rohbilder und nach der Bildbearbeitung „Regression 1./2. Ordnung“ (nicht signifikante Ergebnisse sind fett hervorgehoben)

Aufnahme	Regression 1. Ordnung			Regression 2. Ordnung		
	NV	LNV	Weibull	NV	LNV	Weibull
170103009001	4,4121E-4	8,4156E-06	1,017E-4	8,3361E-4	2,0466E-5	9,4117E-5
170103011001	0,1714	9,7089E-5	0,02	0,1714	9,7089E-5	0,02
170103012001	0,0744	0,0011	4,7014E-14	0,4365	1,1538E-11	0,2298
170103013001	0,3718	0,0246	8,0482E-4	0,8211	0,1333	7,8403E-4
170103014001	0,0219	1,4956E-15	0,1918	0,0311	1,0592E-08	0,009
170103015001	0,154	7,0343E-4	3,8718E-4	0,1328	0,0027	1,6959E-5
170103016001	0,3532	9,9453E-4	0,1043	0,6413	2,4715E-06	0,2045
170103017001	0,2713	2,6485E-09	0,3473	0,4722	1,132E-10	0,7765
170104001001	0,1456	4,4016E-4	0,0045	0,0807	3,2907E-5	0,1075
170104002001	0,0437	3,4575E-09	7,3893E-4	0,3495	6,6429E-4	0,0167
170104003001	1,009E-4	1,2177E-15	2,7217E-4	0,017	1,3298E-12	5,7771E-4

Selbstähnlichkeit - Begriff und Ergebnisse

Selbstähnliche Oberflächen besitzen oft Rauheitskenngrößen, die über eine Potenzfunktion charakterisiert werden können. Beispielsweise wird der quadratische Mittenrauheitswert über

$$rms = a \cdot L_0^H \quad (7.7)$$

beschrieben, wobei a eine spezifische Konstante, L_0 die Messlänge und H der sogenannte HURST-Parameter sind. H ist dabei aus dem Anstieg der Kurve beim Auftrag des natürlichen Logarithmus von rms und L_i ermittelbar und verknüpft mit der fraktalen Dimension D_f . JOHNSON et al. beschreiben eine Vorgehensweise zur Prüfung der Selbstähnlichkeit von AFM-Daten mittels Potenzfunktion, Berechnung des HURST-Parameter und fraktaler Dimension [418].

Die in dieser Arbeit untersuchten Filtermaterialproben folgen jedoch keiner Potenzfunktion, sodass das Vorgehen nach JOHNSON nicht angewendet werden kann.

7.4 Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Kontaktwinkelmessungen und Oberflächenenergien

Zusammenhang Kontaktwinkel und rms-Wert

Für die Korrelation wurden die Rauheitskennwerte des Hommel-Testers (Abbildung 7.12 oben) bzw. AFM-Kennwerte (Abbildung 7.12 unten) verwendet, da es sich um makroskopisch bestimmte Kontaktwinkel handelt. Die Bestimmtheitsmaße sind niedrig, sodass ein einfacher Zusammenhang (linear, logarithmisch) der beiden Größen nicht vorliegt und eine Extrapolation zu ideal glatt, also $rms = 0$, nicht sinnvoll wäre.

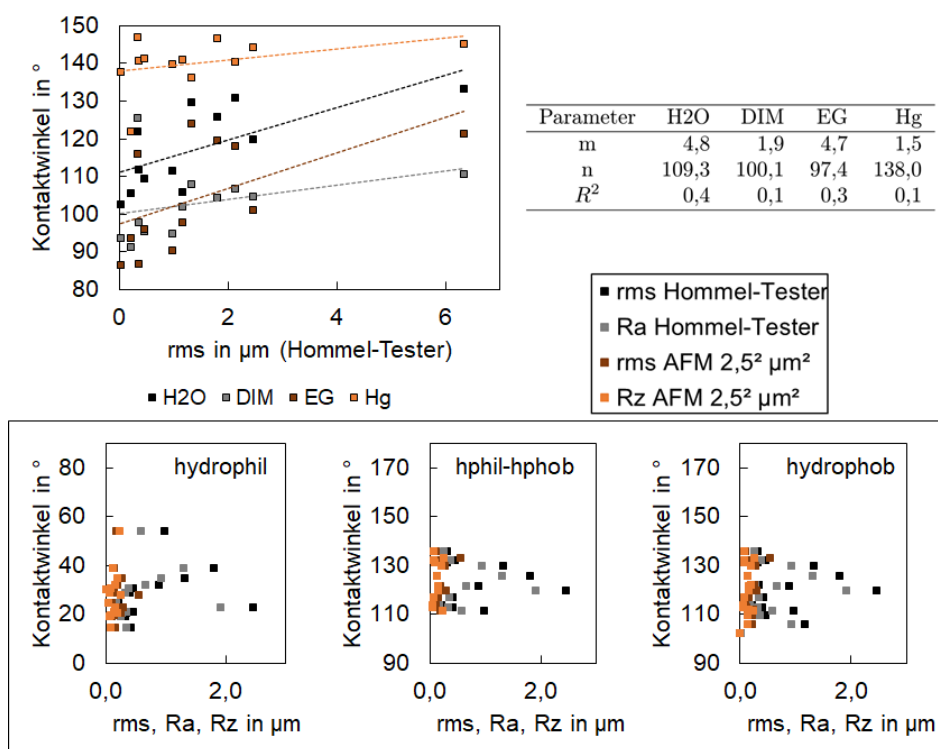


Abbildung 7.12: Oben: Auftragung der gemittelten Kontaktwinkel der Flüssigkeiten Wasser (H₂O), Diiodmethan (DIM), Ethylenglykol (EG) und Quecksilber (Hg) über den ermittelten rms -Rauheiten; unten: Auftragung von Kontaktwinkeln über unterschiedlich definierte Rauheitskenngrößen für die drei Benetzungsfälle

Kraftverläufe der kurzreichweitig hydrophoben Kraft

Nachfolgend sind für verschiedene Partikelradien, polaren Wechselwirkungsenergien und Abklinglängen die polaren Kräfte in Abhängigkeit von der Distanz dargestellt. Es handelt sich dabei um ideal glatte Oberflächen.

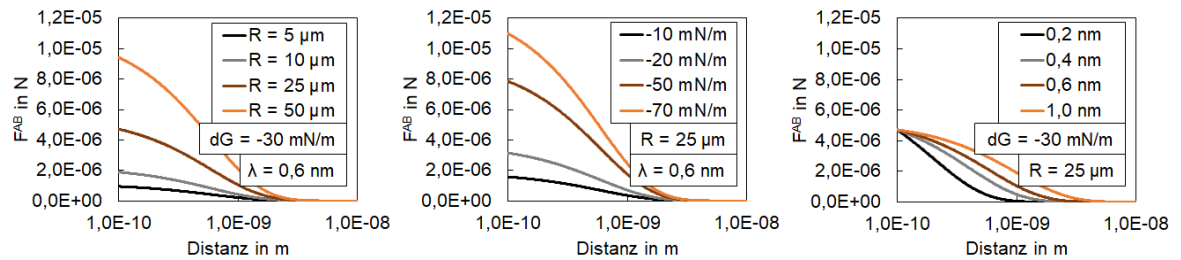


Abbildung 7.13: Verläufe der abstandsabhängigen polaren Kräfte für unterschiedliche Partikelradien (links), Wechselwirkungsenergien (mittig) und Abklinglängen (rechts)

In allen Fällen ist die Variation von Partikelgröße und polarer Wechselwirkungsenergie signifikant. Eine Verzehnfachung des Partikelradius bzw. der Wechselwirkungsenergie verursachen bei „Kontakt“ gleichfalls eine Verzehnfachung der Kraft, da der Radius bzw. die Energie linear in die Berechnung einfließen. Bei Variation des Partikelradius fallen die Kräfte nach 4,2 nm bis 5,6 nm in den einstelligen nN-Bereich, bei Variation der polaren Wechselwirkungsenergie nach 4,5 nm bis 5,7 nm. Wird die Abklinglänge variiert, ändern sich diese Distanzen deutlich und liegen für diesen Kraftbereich zwischen 1,8 nm bei $\lambda = 0,2$ nm bis 8,5 nm bei $\lambda = 1,0$ nm.

An dieser Stelle sei noch zu erwähnen, dass mit dem Komponentenansatz von VAN OSS theoretisch auch positive Wechselwirkungsenergien berechnet werden können (im Gegensatz zum OWRK-Modell), was beispielsweise bei $\gamma_1^+ > \gamma_3^+$; $\gamma_1^- < \gamma_3^-$ oder $\gamma_1^+ < \gamma_3^+$; $\gamma_1^- > \gamma_3^-$ der Fall ist. Bei den Filtermaterialien tritt dieser Fall jedoch nicht ein.

7.5 Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Literatur- und Messdaten

Literaturdaten E-Modul und Poissonzahl untersuchter Stoffe

Tabelle 7.9: relevante Werte zur Ermittlung des reduzierten E-Moduls in GPa, Adhäsionsarbeit und TABOR-Parameter

Material	E-Modul in GPa	ν
Al ₂ O ₃	350	0,23
Spinell	268	0,22
Mullit	220	0,26
TiO ₂	293	0,27
C	27	0,20
Si	107	0,221
SiO ₂	94	0,197
PS	3,2	0,32
PTFE	0,42	0,46

Die zur Berechnung der reduzierten E-Moduln und Adhäsionsenergien verschiedener Kombinationen verwendeten E-Module und POISSONZahlen sind Tabelle 7.9 zu

entnehmen. Die Keramiken und Silizium weisen vergleichsweise große E-Moduln im Vergleich zu Kunststoffen und Graphit auf. Die Daten entstammen verschiedenen Datenbanken, einem paper sowie Fachbuch [107, 419-425].

Haftkraftdaten zweier hydrophober Alumina-Oberflächen (Modellinklusion und Filter)

Die Haftkraftverteilung wurde mittels χ^2 -Test auf WEIBULL-Verteilung getestet. Eine Auftragung im qq-plot zeigte, dass der Test bei Verwendung aller Daten deshalb signifikant ausfällt, weil sich schwere Verteilungsschwänze bei großen Kräften bilden. Werden 6 % der Daten entfernt (größte Abweichung zur theoretischen Kurve), liegt der p-Wert bei 0,1417. Dies ist keine völlige Sicherheit, in erster Näherung kann zur Implementierung in die Simulation aber eine WEIBULL-Verteilung verwendet werden.

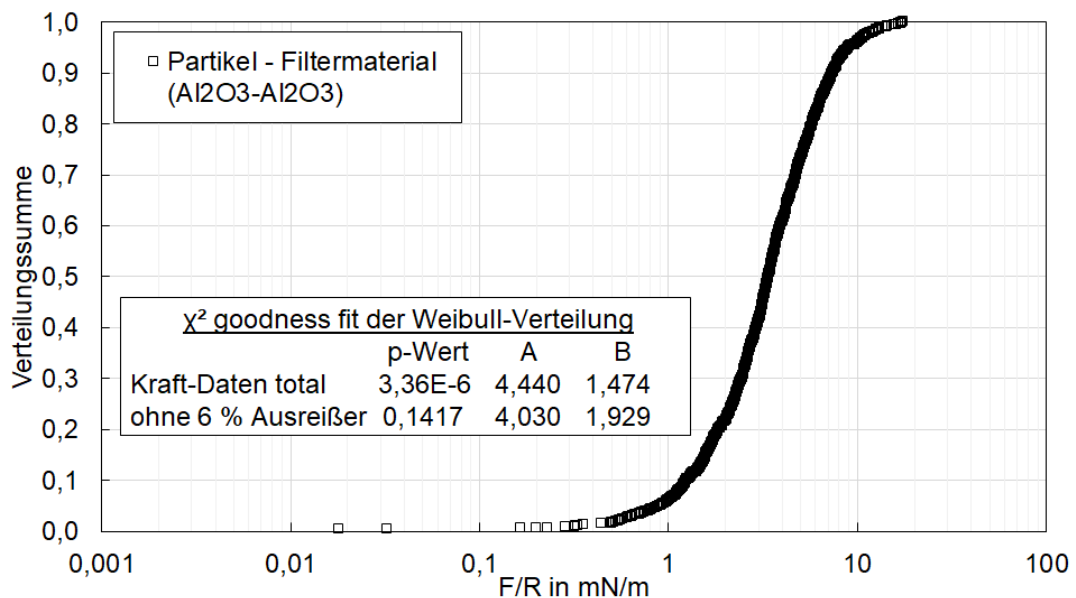


Abbildung 7.14: Haftkraftverteilung hydrophober Alumina-Filter und -Partikel in DI-Wasser, welche zur Abschätzung möglicher Redispergiereffekte aufgrund von hydrodynamischen Kräften genutzt wurde

Haftkraftdaten der untersuchten Filtermaterialien

Nachfolgend sind die Ergebnisse der RTAFM-Kraftspektroskopie für untersuchte Filtermaterialproben mit Aluminapartikeln (Modellinklusion) in Wasser angegeben, wobei die Haftkräfte auf den Partikelradius normiert wurden. In einigen Fällen wurden neben hydrophobierten Oberflächen auch hydrophile Partikel („hphil-hphob“) bzw. unbeschichtete Oberflächen („hphil“) gemessen. Die p-Werte beziehen sich auf den Test auf WEIBULL-Verteilung.

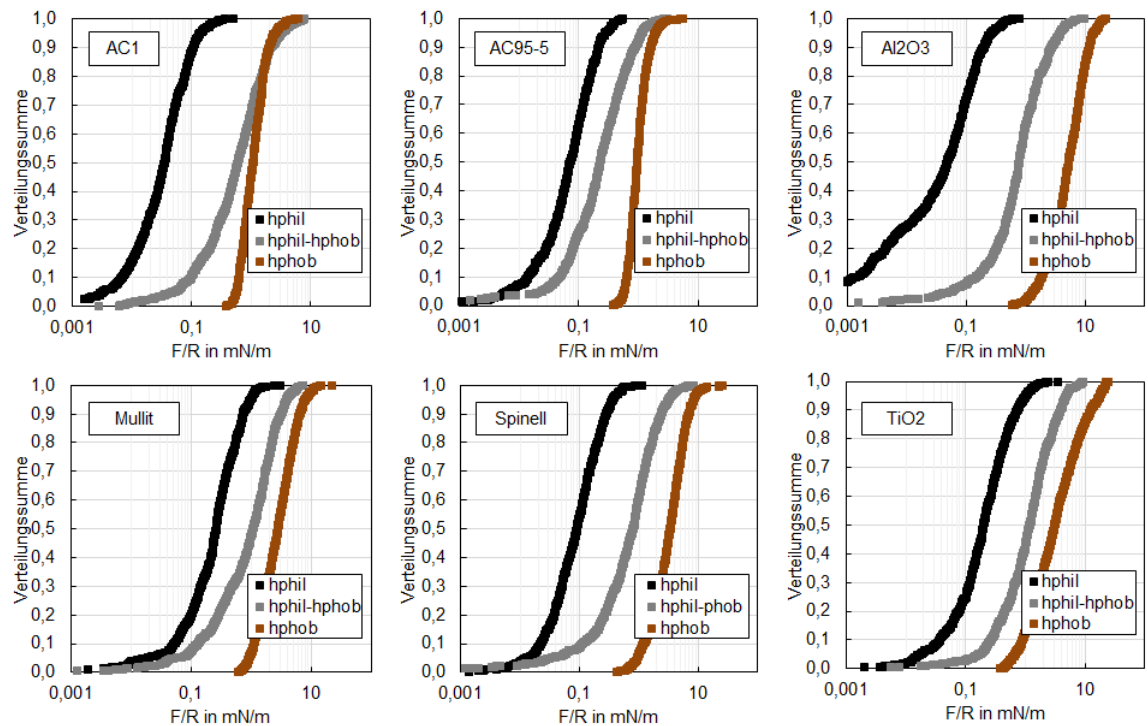


Abbildung 7.15: Im Laufe der 2. Förderperiode des SFB 920 untersuchte Filtermaterialien

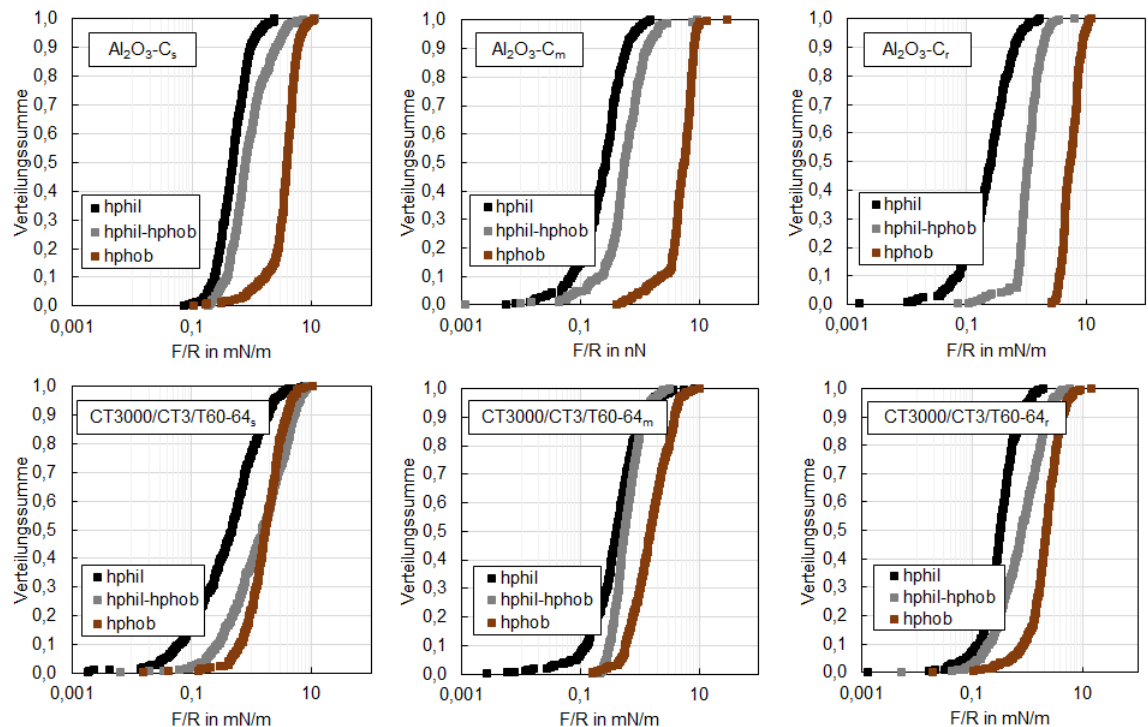


Abbildung 7.16: Im Laufe der 2. Förderperiode des SFB 920 untersuchte Filtermaterialien

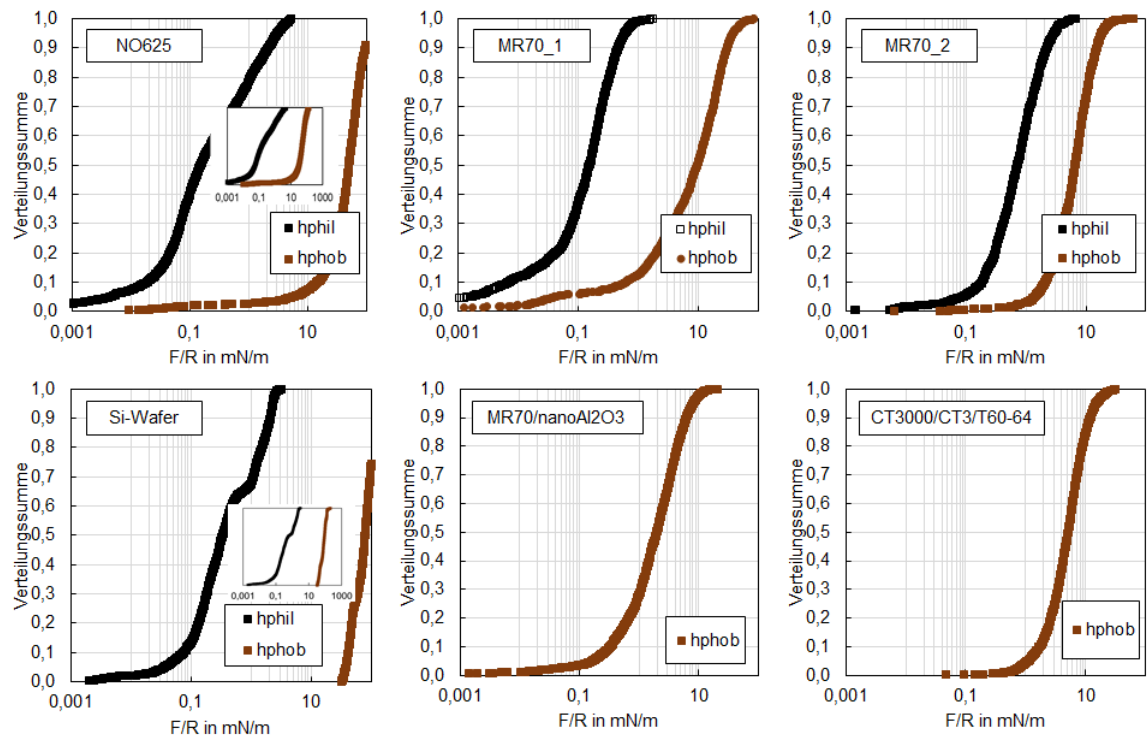


Abbildung 7.17: Im Laufe der 2. Förderperiode des SFB 920 untersuchte Filtermaterialien

Tabelle 7.10: Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der TiO_2 -Beschichtung sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung

	hydrophil	hphil-hphob	hphob kein Snap In	hphob Snap In
p-Wert	3,8E-2	2,4E-3	8,5E-7	1,5E-7
p-Wert*	3,0E-1	1,4E-1	5,5E-3	2,5E-3
A	0,3110	1,6879	2,7382	8,3559
B	0,9530	1,0307	1,2234	1,3717
x_{10}	0,04	0,26	0,70	1,83
x_{50}	0,20	1,19	1,81	5,90
x_{90}	0,74	3,93	4,82	17,46
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	3,50	3,09	2,28	2,65

Tabelle 7.11: Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der Filtermaterialien sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung

AC1	hydrophil	hphil-hphob	hphob
p-Wert	2,6E-1	2,5E-1	3,9E-3
A	0,0470	0,9303	1,4019
B	0,8663	0,9136	1,9322
x_{10} in mN/m	0,01	0,10	0,62
x_{50} in mN/m	0,04	0,42	1,08
x_{90} in mN/m	0,11	2,08	2,02
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,87	4,71	1,29
AC95-5			
p-Wert	1,9E-1	3,7E-1	5,9E-7
A	0,0984	0,3251	1,1999
B	0,9738	0,7748	2,2259
x_{10} in mN/m	0,01	0,05	0,62
x_{50} in mN/m	0,07	0,23	1,08
x_{90} in mN/m	0,21	0,87	2,02
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,80	3,59	1,71
Al ₂ O ₃			
p-Wert	2,6E-17	2,2E-1	1,5E-1
A	0,0486	1,1281	6,9551
B	0,4533	0,9298	1,6339
x_{10} in mN/m	0,00	0,14	1,84
x_{50} in mN/m	0,05	0,77	5,22
x_{90} in mN/m	0,20	2,71	11,60
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	4,24	3,35	1,87
Mullit			
p-Wert	3,5E-1	3,8E-1	1,1E-1
A	0,3456	1,3953	3,8438
B	0,9524	1,0001	1,5807
x_{10} in mN/m	0,05	0,13	1,13
x_{50} in mN/m	0,26	1,08	2,80
x_{90} in mN/m	0,73	3,24	6,43
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,59	2,88	1,89
Spinell			
p-Wert	8,4E-1	9,6E-3	3,7E-1
A	0,1300	0,9910	4,3353
B	1,0316	0,8411	1,5561
x_{10} in mN/m	0,02	0,11	1,19
x_{50} in mN/m	0,09	0,79	3,34
x_{90} in mN/m	0,28	2,34	6,88
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,91	2,84	1,71

Tabelle 7.12: Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der Filtermaterialien sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_s$	hydrophil	hphil-hphob	hphob
p-Wert	3,3E-7	1,5E-7	1,4E-7
A	0,6460	1,2999	4,4664
B	1,6748	1,2451	2,3135
x_{10}	0,24	0,39	1,67
x_{50}	0,48	0,79	3,90
x_{90}	0,96	2,55	5,96
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	1,50	2,72	1,10
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_m$			
p-Wert	1,2E-1	NaN	2,7E-13
A	0,3459	0,8146	6,2637
B	1,3540	1,1713	2,1581
x_{10}	0,07	0,21	2,30
x_{50}	0,27	0,56	5,70
x_{90}	0,61	1,35	8,21
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	1,98	2,03	1,04
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}_r$			
p-Wert	1,1E-1	5,8E-8	1,1E-6
A	0,3433	1,3440	6,5289
B	1,2787	2,0651	3,1436
x_{10}	0,07	0,73	3,62
x_{50}	0,26	1,08	5,45
x_{90}	0,63	1,91	8,43
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,18	1,09	0,88
CT3000/CT3/T60-64 _s			
p-Wert	3,5E-1	2,8E-4	1,9E-1
A	0,7031	2,2700	2,3016
B	0,8739	1,0671	1,5764
x_{10}	0,06	0,28	0,64
x_{50}	0,47	1,53	1,72
x_{90}	1,89	5,13	2,92
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	3,86	3,18	1,32
CT3000/CT3/T60-64 _m			
p-Wert	NaN	4,6E-4	3,7E-1
A	0,5999	0,7756	2,1402
B	1,0746	1,7354	1,4611
x_{10}	0,12	0,30	0,57
x_{50}	0,41	0,55	1,51
x_{90}	1,13	1,16	3,78
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,49	1,54	2,13
CT3000/CT3/T60-64 _r			
p-Wert	5,7E-8	6,2E-1	2,2E-4
A	0,4485	1,1494	2,7810
B	1,4592	1,2193	1,6738
x_{10}	0,14	0,20	0,85
x_{50}	0,32	0,79	2,20
x_{90}	0,79	2,25	4,14
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,05	2,59	1,49

Tabelle 7.13: Ergebnisse Fit Haftkraftverteilung der Filtermaterialien sowie Kennwerte der experimentell ermittelten Verteilung

NO625	hydrophil	hphob
p-Wert	2,0E-1	2,6E-11
A	0,3768	56,4742
B	0,5050	1,3262
x ₁₀	0,02	14,53
x ₅₀	0,15	50,67
x ₉₀	2,12	96,82
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	14,01	1,62
MR70_ 1		
p-Wert	1,2E-19	8,5E-12
A	0,1627	11,0913
B	0,5829	0,6843
x ₁₀	0,01	0,62
x ₅₀	0,15	9,64
x ₉₀	0,46	29,84
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,98	3,03
MR70_ 2		
p-Wert	8,1E-1	3,7E-1
A	1,0421	8,5664
B	1,1116	1,4230
x ₁₀	0,18	2,05
x ₅₀	0,71	6,55
x ₉₀	2,20	15,13
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	2,84	2,00
Si-Wafer		
p-Wert	2,6E-18	6,5E-8
A	0,6771	90,6762
B	0,8352	2,7873
x ₁₀	0,07	41,58
x ₅₀	0,34	79,05
x ₉₀	2,09	127,00
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$	6,01	1,08
MR70/nanoAl ₂ O ₃		
p-Wert		3,5E-1
A		2,6987
B		0,9394
x ₁₀		0,33
x ₅₀		1,98
x ₉₀		6,23
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$		2,98
CT3000/CT3/T60-64		
p-Wert		1,5E-2
A		6,6628
B		1,3564
x ₁₀		1,68
x ₅₀		5,08
x ₉₀		11,95
$\frac{x_{90}-x_{10}}{x_{50}}$		2,02

Ergänzungen zu den HTAFM-Versuchen

In Abbildung 7.18 sind Temperaturkurven der beiden Probenhalterungen darge-

stellt. Dabei wurde ein Thermoelement in Kontakt auf der Oberseite der Probe gebracht und der Messwert nach 20 *min* Haltezeit abgelesen. Die Temperaturen werden bei jedem Versuch aufgenommen, da sich auch Si-Wafer verschiedener Chargen unterscheiden können (z.B. aufgrund der Dicke oder Dotierung). Die Temperaturmessung der Stage erfolgte innerhalb des Messraums des HTAFM.

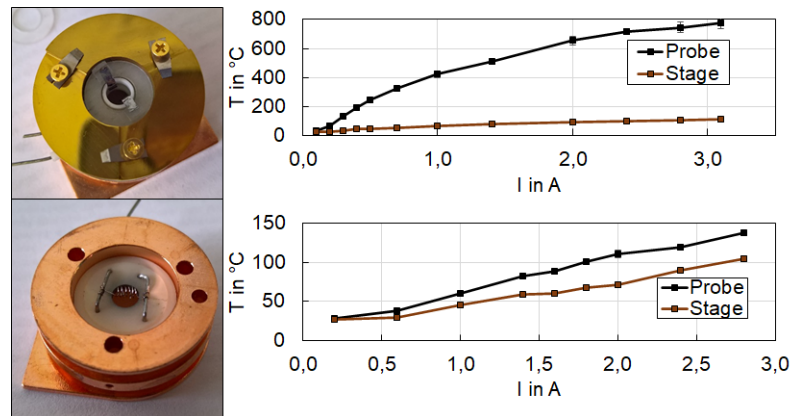


Abbildung 7.18: Mittels Thermoelement (Typ K) aufgezeichnete Temperaturkurven der beiden Probenhalterungen (oben: Heizen direkt über Strom; unten: Heizen indirekt über Glühwendel), wobei für jeden Messpunkt eine Haltezeit von 20 *min* gewählt wurde

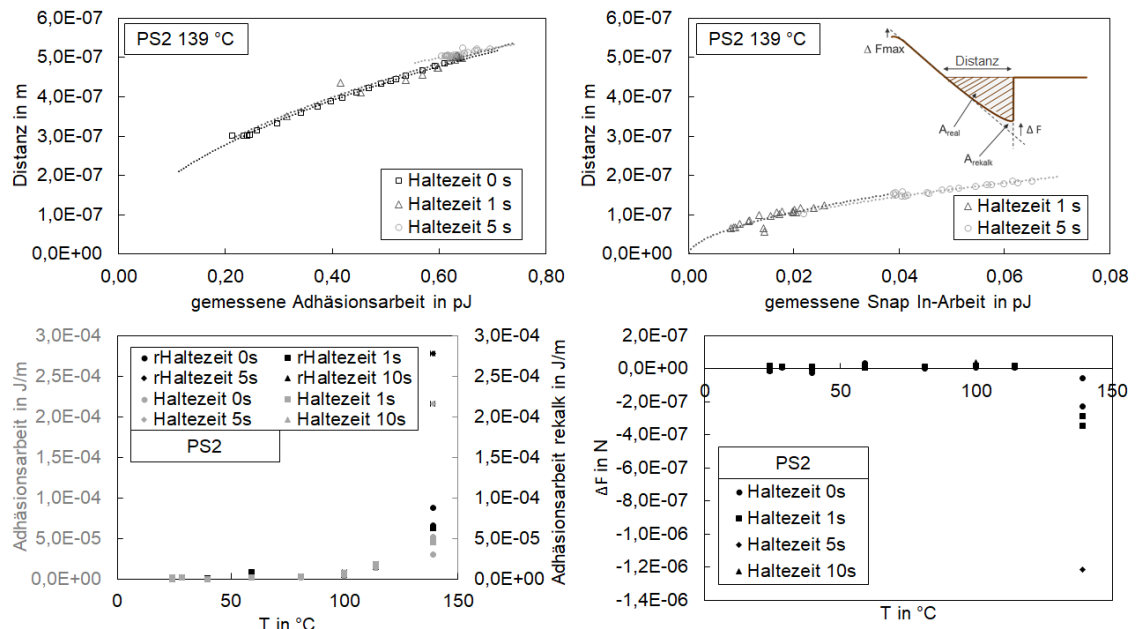


Abbildung 7.19: Oben: Ergebnisse der beobachteten Distanzen (gemeint ist hier der Z_p) in Abhängigkeit der ermittelten Adhäsions- bzw. Snap In-Arbeit mit Potenzfunktion-Fit für eine Messreihe von PS2 bei $T = 139\text{ °C}$; unten links: Vergleich tatsächliche zur idealen Adhäsionsarbeit; unten rechts: Differenz der tatsächlichen Haftkraft zur idealen Kraft ohne Deformation

Die in Abbildung 7.19 dargestellten Diagramme zeigen Ergebnisse der HTAFM-Versuche mit der colloidal probe „PS2“. Zu sehen ist, dass sich die Snap In- bzw. Pull Off-Distanzen über der gemessenen Adhäsionsarbeit einer Messreihe bei $T = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$ recht gut mit Potenzfunktionen fiten lassen, welche bei Haltezeiten $t = 0\text{ s}$ nahe beim theoretischen Zusammenhang zwischen Distanz und idealer Fläche liegen. Durch das Halten des Partikels auf der heißen Oberfläche verformt sich aufgrund der längeren Wirkzeit mehr Material plastisch und der Fit weicht von der Ideal-kurve ($Distanz = C_{\text{Winkel}} \cdot Arbeit^{0,5}$) stärker ab. Dies zeigt anschaulicher Abbildung 7.19 unten links. Vergleicht man die tatsächliche Haftkraft mit dem neu berechneten Wert nach Anpassung des linear compliance regime, wird die Abweichung für PS-Vakuum-SiO₂ erst ab $T = 139\text{ }^{\circ}\text{C}$, vor allem mit steigender Haltezeit, offensichtlich. In Abbildung 7.20 sind die beiden interagierenden Oberflächen von PS3 und dem Si-Wafer dargestellt, jeweils nach den Versuchen bei drei Temperaturen. Die nicht retardierende zuvor berechnete HAMAKER-Konstante wurde (vereinfacht für das System PS-Luft-SiO₂) neben einem Mindestabstand von $L = 0,2\text{ nm}$ zur Berechnung der VAN DER WAALS-Kraft genutzt. Zu sehen sind zunächst recht ähnliche Kräfte bei keiner Neigung des Wafers. Im Falle eines Abplattens erhöht sich jedoch die Haftkraft signifikant, wenn der Kontakt mit dem Si-Wafer im richtigen Winkel zur Abplattung erfolgt. Ist die Schmelzzone bei höherer Temperatur so stark deformiert, dass sich der erste Kontaktpunkt verlagert, ist der Abstand zur Abplattung so groß, dass die Haftkraft kleiner ist.

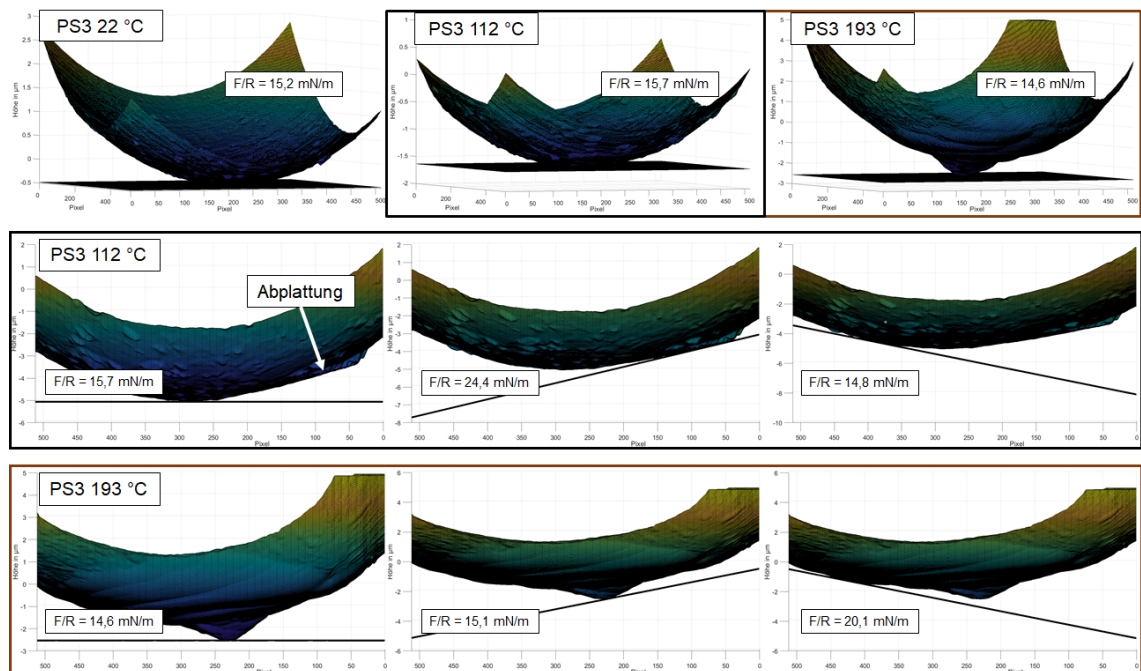


Abbildung 7.20: Beispiele normierte VAN DER WAALS-Kräfte von PS3 nach HTAFM-Versuchen bei unterschiedlichen Probertemperaturen und Probenneigungswinkel

7.6 Ergänzungen zum Kapitel Auswertung: Modellierung

Haftkraftverläufe mit RABINOVICH-Modellen

In Abbildung 7.21 sind Haftkraftverteilungen unter Nutzung des mod. RUMPF-Modells und des zweiten von RABINOVICH vorgestellten Modells bei Variation des Mindestabstands dargestellt. Dabei wurden die mittels AFM und MatLAB-Skript ermittelten rms-Werte bei unterschiedlicher Flächengröße bzw. als gemittelter Wert verwendet und die Ergebnisse mit gemessenen Werten verglichen, welche im Falle von MR70 aus der Masterarbeit von Pérez [382] stammen und normiert dargestellt werden. Das modifizierte RUMPF-Modell zeigt starke Abweichungen zur Messkurve, unabhängig von den größenabhängigen *rms*-Werten. Im Falle des zweiten RABINOVICH-Modells lässt sich für die kleinste Fläche zur Bestimmung der Rauheitsparameter, $0,625^2 \mu m^2$, die beste Übereinstimmung bei einer Mindestdistanz von $0,2 \text{ nm}$ feststellen, diese Distanz ist damit im Vergleich zu TiO_2 kleiner.

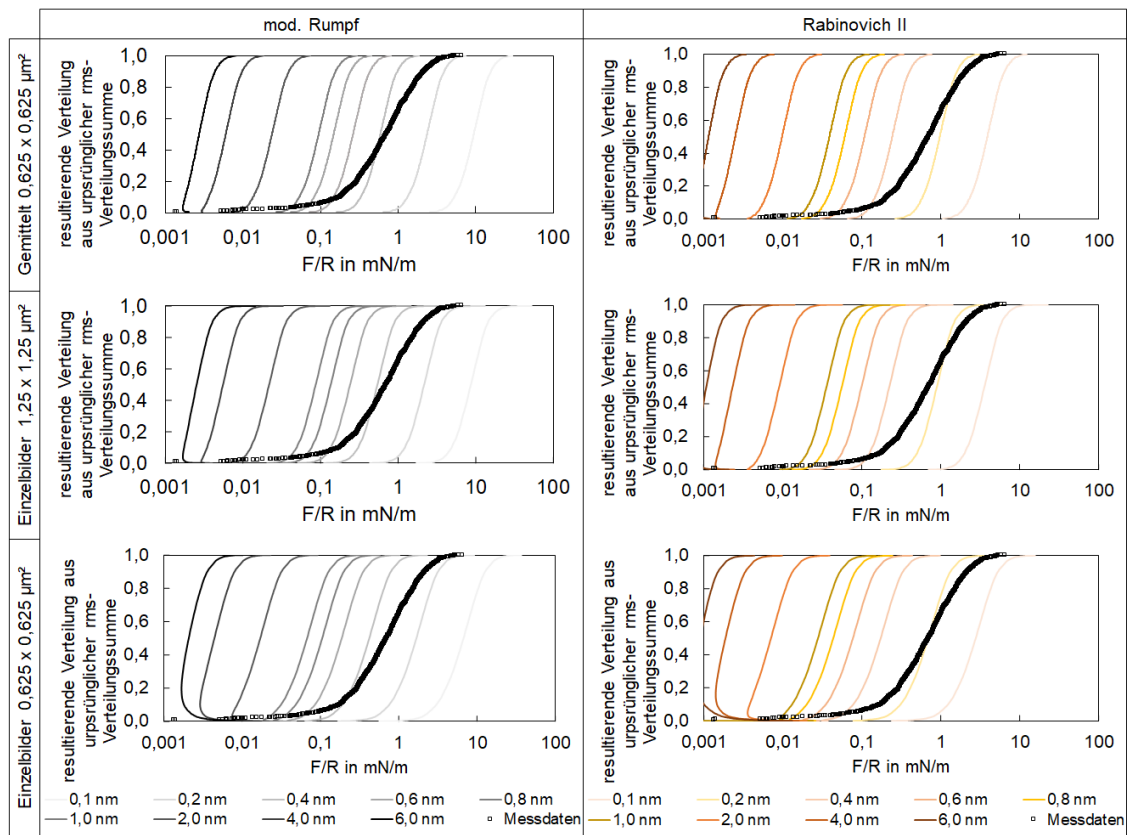


Abbildung 7.21: Haftkraftverteilungen von MR70 unter Variation des Mindestabstands für das modifizierte RUMPF-Modell bzw. das zweite von RABINOVICH veröffentlichte Modell, wobei die aus Kapitel 4.1.3 bestimmten Werte verwendet und ebenfalls die experimentellen Ergebnisse dargestellt wurden

Bei Abbildung 7.21 wurde ebenfalls ein anderer λ -Wert als der von RABINOVICH benannte Grenzfall verwendet, er beläuft sich auf $\lambda = 5,94 \cdot rms$ bzw. $\lambda = 4r =$

$4 \cdot 1,485 \cdot rms$, was aber dem Zusammenhang des modifizierten RUMPF-Modells entspricht. Zum Vergleich wird in Abbildung 7.22 der λ -Wert, den RABINOVICH vorschlägt, $\lambda = 4r = 4 \cdot 3,634 \cdot rms$, verwendet. Hier zeigt sich jedoch für beide Beispiele eine deutlich signifikantere Abweichung von den Messwerten.

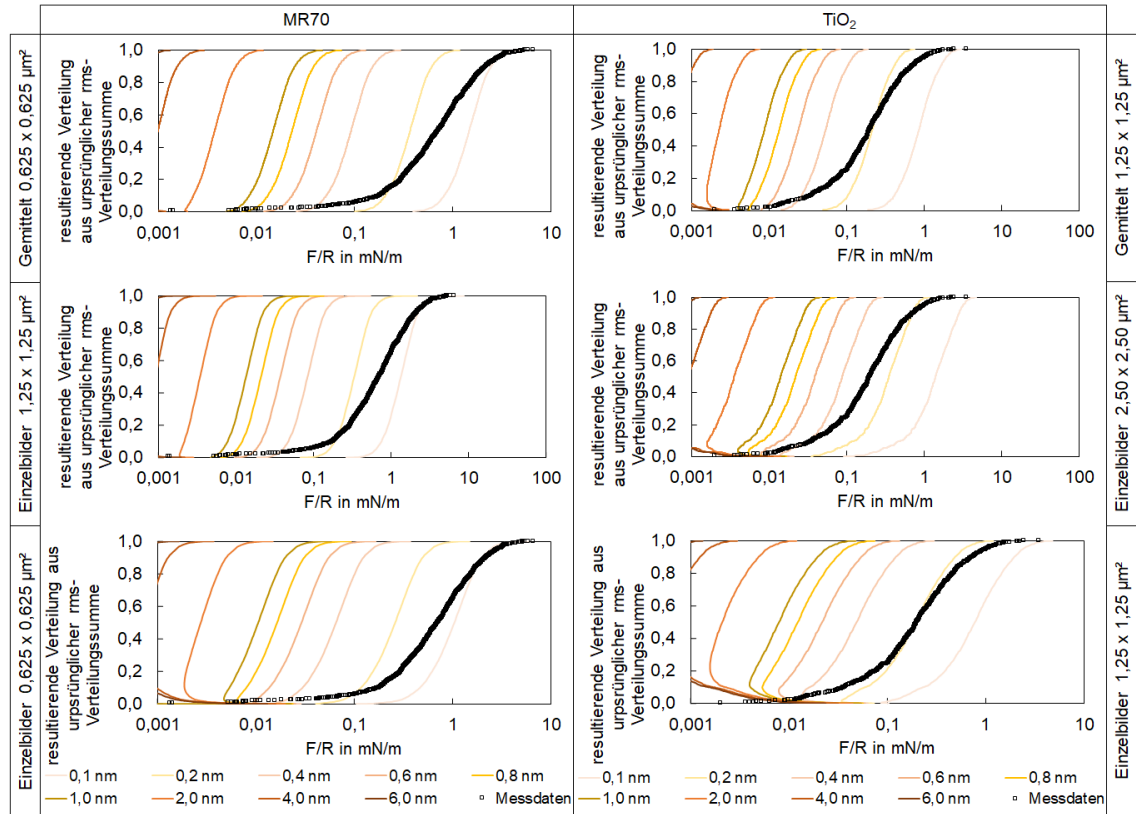


Abbildung 7.22: Haftkraftverteilungen von MR70 und TiO_2 unter Variation des Mindestabstands für das zweite von RABINOVICH veröffentlichte Modell, wobei die aus Kapitel 4.1.3 bestimmten Werte verwendet und ebenfalls die experimentellen Ergebnisse dargestellt wurden

Zusatzbeispiel Kontaktpunkte zweier rauer Oberflächen

Das in Abbildung 7.23 gezeigte Beispiel wurde mit dem gleichen MatLAB-Skript wie bei Abbildung 5.5 generiert, wobei die HAMAKER-Konstante entsprechend angepasst wurde. Auch hier zeigt sich die Variationsbreite von Einzel- zu multiplen und komplexeren Kontaktpunkten. Angegeben sind Summenwerte aller Pixel-Paare.

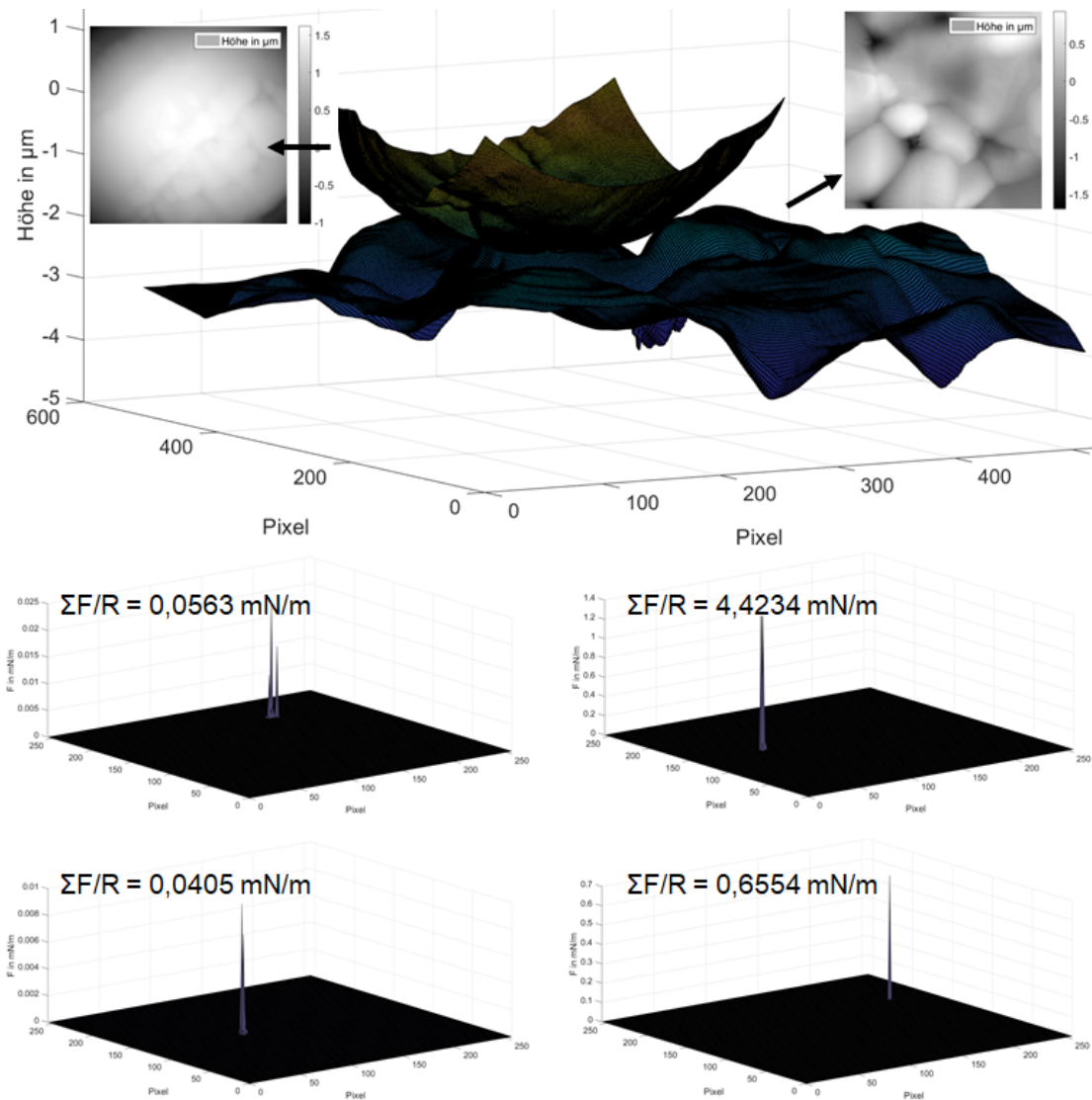


Abbildung 7.23: Oben: Surf-Plot der beiden interagierenden Oberflächen mit 2D-Darstellungen von Partikel und Filtermaterial. Da die Scan-Größen des Partikels $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ und die der Oberfläche $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ betragen, wird die Filteroberfläche in Teilstücke zerlegt, wobei die Positionsdaten automatisiert geändert werden können; Unten: VAN DER WAALS-Kraftergebnisse ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-TiO}_2$) von vier zufällig gewählten Positionen, bei welchen die Partikel-Filter-Wechselwirkung berechnet wurde, mit Angabe der Gesamtkraft

Ergebnisse AFM-Scans zweier PS-Partikel nach HTAFM-Messungen mit Vergleich zu theoretischen und approximierten Lösungen

In den beiden Tabellen [7.14](#) und [7.15](#) sind für die Partikel „PS3“ und „PS4“ die via IMAGEJ ermittelten FERET-Durchmesser und Kontaktflächen gelistet sowie zum Vergleich r_{Hals} und S_{Hals} nach der in Kapitel [2.4.4](#) angegebenen Gleichung der approximierten Variante mit Abweichung zum Realwert dargestellt. Die mit dem aus der Literatur bekannten Modell ermittelten Werte weichen um Faktor 10 von den experimentellen Ergebnissen ab, was aber dem sich stark unterscheidenden Ver-

suchsaufbau zuzuschreiben ist.

Tabelle 7.14: Vergleich experimentelle Ergebnisse Partikel PS3 mit theoretisch berechneten Werten (diese beziehen sich auf den FERET-Durchmesser l_{FERET}) sowie relative Abweichungen (Abw.) der approximierten zu realen Werten

T in $^{\circ}\text{C}$	l_{FERET} in μm	A_{real} in μm^2	r_{Hals} in μm	S_{Hals} in μm^2	S_{Hals^*} in μm^2	Abw.
112	5,51	15,89	1,16	126,22	16,41	0,03
115	4,80	12,46	0,88	83,48	12,46	0,00
138	2,78	4,14	0,30	16,24	4,18	0,01
138	2,89	5,69	0,32	18,31	4,53	0,20
144	2,78	4,14	0,30	16,24	4,18	0,01
144	2,89	5,69	0,32	18,31	4,53	0,20
160	3,17	4,56	0,38	24,00	5,43	0,19
160	3,62	9,32	0,50	35,84	7,09	0,24
190	3,11	3,09	0,37	22,72	5,23	0,69
190	3,32	5,45	0,42	27,70	5,97	0,09
190	4,35	11,87	0,72	62,10	10,23	0,14
231	2,75	4,70	0,29	15,70	4,09	0,13
231	5,22	18,79	1,04	107,41	14,74	0,22
231	7,95	42,87	2,41	378,76	34,14	0,20
231	9,05	54,75	3,13	559,39	44,27	0,19
231	9,67	63,06	3,58	682,96	50,57	0,20

Tabelle 7.15: Vergleich experimentelle Ergebnisse Partikel PS4 mit theoretisch berechneten Werten (diese beziehen sich auf den FERET-Durchmesser l_{FERET}) sowie relative Abweichungen (Abw.) der approximierten zu realen Werten

T in $^{\circ}\text{C}$	l_{FERET} in μm	A_{real} in μm^2	r_{Hals} in μm	S_{Hals} in μm^2	S_{Hals^*} in μm^2	Abw.
136	3,25	5,82	0,40	26,00	5,72	0,02
136	3,70	10,05	0,52	38,11	7,39	0,27
149	2,94	4,80	0,33	19,09	4,66	0,03
149	3,46	8,33	0,46	31,19	6,46	0,22
175	2,75	3,30	0,29	15,67	4,08	0,24
175	3,74	9,15	0,54	39,56	7,57	0,17
182	2,80	3,11	0,30	16,51	4,23	0,36
182	4,30	12,26	0,71	59,95	9,99	0,19
191	4,51	11,18	0,78	69,03	10,97	0,02
191	6,20	22,33	1,47	180,00	20,79	0,07
220	3,72	6,05	0,53	38,74	7,47	0,23
220	4,63	15,01	0,82	75,12	11,61	0,23
250	4,04	8,45	0,63	49,95	8,84	0,05
250	6,30	23,85	1,52	189,11	21,48	0,10

GAUSS-LAGUERRE-Quadratur

Die GAUSS-LAGUERRE-Quadratur zur numerischen Berechnung spezieller nicht analytisch lösbarer Integrale wurde in dieser Arbeit vorrangig verwendet und ist eine interpolatorische Quadraturformel. Dabei wird auf eine bereits in MatLAB implementierte Funktion $\text{laguerreL}(n,x)$ zurückgegriffen, mit der (je nach gewünschtem

Grad n) die LAGUERRE-Polynome über ein Orthogonalisierungsverfahren ermittelt und anschließend Knoten und Wichtungen berechnet werden. Die Knoten und Gewichte werden nicht äquidistant gewählt. Die ursprüngliche Funktion der allgemeinen Form $\int_0^\infty f(x)dx$ kann zu $\int_0^\infty f(x)e^{-x}e^x dx$ umgeformt und zu $\sum_{i=1}^m f(x_i)w_i e^x$ approximiert werden, wobei die Gewichtsfunktion die Form $w_i(x_i) = \frac{x_i}{(n+1)^2(L_{m+1}(x_i))^2}$ besitzt und m für die Anzahl an Polynomen steht. Damit ergeben sich die folgenden Zusammenhänge:

$$D = [1 - \Delta_{13}\Delta_{23}e^{-x}][1 - \bar{\Delta}_{13}\bar{\Delta}_{23}e^{-x}]$$

$$A_{H132} = -\frac{3}{2}k_B T \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \int_{r_n}^{\infty} x \cdot \ln\{D\} dx \quad (7.8)$$

$$\int_0^{\infty} \ln\{D\} dx = \int_0^{\infty} f(x)e^{-x}e^x dx = \sum_{i=1}^m \ln\{D\} w_i e^x$$

Da die numerische Integration im Bereich $[0, \infty]$ definiert wurde, wird x mit $x = x_i + r_n$ substituiert. Für die HAMAKER-Konstante ergibt sich damit

$$A_{H132} = -\frac{3}{2}k_B T \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \sum_{i=1}^m (x_i + r_n) \cdot \ln\{D\} w_i e^{x_i+r_n} \quad (7.9)$$

Ergänzung retardierende HAMAKER-Konstanten für untersuchte Fälle mit variierender Schichtdicke

Ergänzend zu den Ausführungen in Kapitel [5.1](#) bezüglich der HAMAKER-Konstanten für verschiedene Schichten sind hier die Konstanten für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Luft-H}_2\text{O}$, $\text{Luft-H}_2\text{O-Luft}$ sowie $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Luft}$ aufgeführt. Ersichtlich ist für die drei erstgenannten, dass diese positive HAMAKER-Konstanten und damit attraktive VAN DER WAALS-Wechselwirkungen hervorrufen, wobei diese mit steigendem Abstand (bzw. dickerer Wasserschicht) auf ein Minimum absinken. Das System $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Luft}$ ist dagegen negativ, d. h. es treten abstoßende VAN DER WAALS-Wechselwirkungen auf, welche aber bei großen Distanzen (ab circa $0,12 \mu\text{m}$) in den positiven Bereich umschwenken.

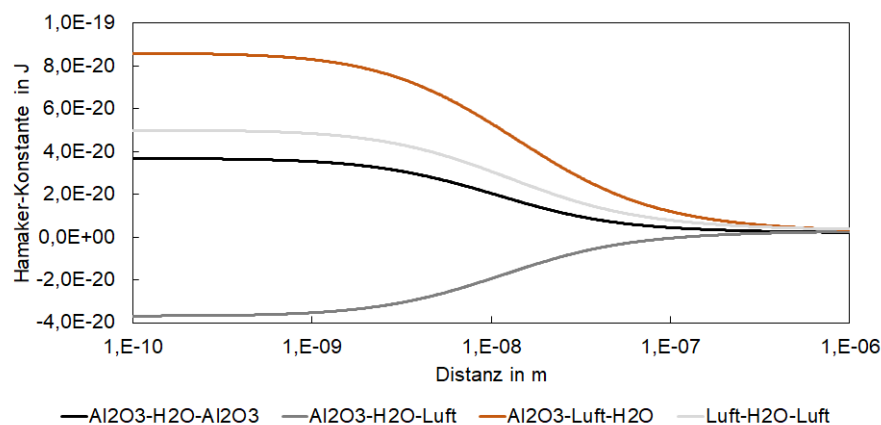


Abbildung 7.24: retardierende HAMAKER-Konstanten für die Systeme $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O}$, Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-H}_2\text{O-Luft}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Luft-H}_2\text{O}$ und $\text{Luft-H}_2\text{O-Luft}$

Ergebnisse für Interaktion unterschiedlich zugängliche Nanoblase vs. ideal glatte Oberfläche, glattes und raues Partikel (AFM-Scan)

In den Abbildungen [7.25](#), [7.26](#) und [7.27](#) sind die Ergebnisse für die VAN DER WAALS-Interaktionen PTFE-Feststoff (Platte, Partikel) mit unterschiedlich zugänglicher Nanoblase ($d_{NB} = 400 \text{ nm}$, $h_{NB} = 20 \text{ nm}$) dargestellt, wobei Ergebnisse für zwei verschiedene Partikelgrößen und damit Krümmungsradien gezeigt werden. Dabei wurden für beide Partikelgrößen der gleiche AFM-Scan genutzt und lediglich die z-Werte entsprechend angepasst. Die Berechnungen wurden mit einem MatLAB-Skript auf Grundlage des DAGASTINE-Modells ausgeführt, wobei die abstandsabhängigen HAMAKER-Konstanten und VAN DER WAALS-Kräfte jeder Pixelkombination berechnet werden. Aufgrund der Auflösung der Scans, der Krümmung der Blase (unterschiedliche Dicke der Luftschicht) und der unterschiedlichen z-Werte des Partikels verursacht durch die Rauheit, beträgt die Zeit für eine Rechnung etwa 10 min . In Abbildung [7.25](#) ist zu sehen, dass die geringere Krümmung, d.h. ein größeres Partikel, dem Verhalten bei idealer Platte näher kommt, jedoch die Distanzen noch so groß sind, dass maßgeblich Retardation bei der HAMAKER-Konstanten auftritt (Abbildung [7.26](#)). Diese Kombination aus höherer Distanz aufgrund der Krümmung sowie Retardation führt letztlich zu deutlich kleineren Kräften im Vergleich zur VAN DER WAALS-Wechselwirkung Platte-Nanoblase. Beim Vergleich glatt-rau der Partikel lässt sich für beide Partikelgrößen (jedoch aufgrund der stärkeren Krümmung und höherer Auflösung bei $R = 1 \text{ }\mu\text{m}$ auf einer größeren Fläche erkennbar) feststellen, dass das Distanz- und HAMAKER-Konstanten-Profil durch die Rauheit kantiger und weniger homogen verläuft, allerdings unterscheiden sich die resultierenden Gesamtkräfte nicht stark, siehe dazu auch Tabelle [7.16](#). Die maßgeblichen Einflüsse auf die VAN DER WAALS-Kräfte zwischen Partikel und Blase im gezeigten Beispiel ergeben sich vorrangig durch die Krümmung und die Zugänglichkeit, weniger durch die nano-Rauheit. Dabei werden die höchsten Platte/Partikel-Nanoblase-Haftkräfte bei $h_{pore} = h_{NB}$ erreicht, da zum Einen die Distanzen zum Feststoff geringer sind als bei der besser zugänglichen Blase, zum anderen aber der attraktive Einfluss der Luftschicht noch sehr stark ist. Würde man ausschließlich VAN DER WAALS-Kräfte in Betracht ziehen, würde es sich für den Prozess der Metallschmelzefiltration anbieten, dass die Blasen in Poren auf gleicher Höhe mit der umliegenden Filtermaterialoberfläche liegen.

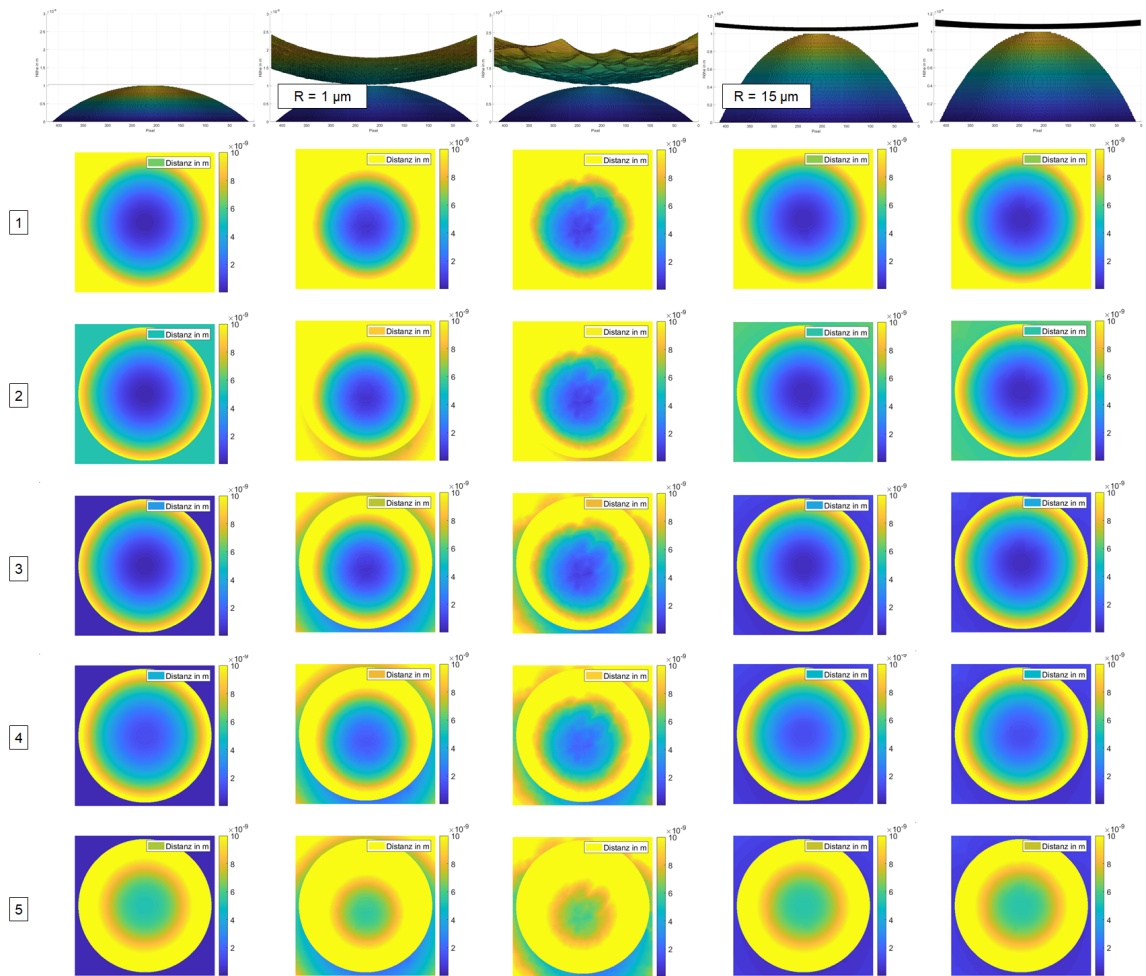


Abbildung 7.25: Vergleich Distanzen der 5 Fälle (1: voll zugänglich, 2: $h_{pore} = 0,5 \cdot h_{NB}$, 3: $h_{pore} = h_{NB}$, $h_{pore} = 1,1 \cdot h_{NB}$, 5: $h_{pore} = 1,5 \cdot h_{NB}$) für ideal glatte Oberfläche, glattes und reales Partikel (AFM-Scan) bei $R = 1 \mu m$ bzw. $R = 15 \mu m$

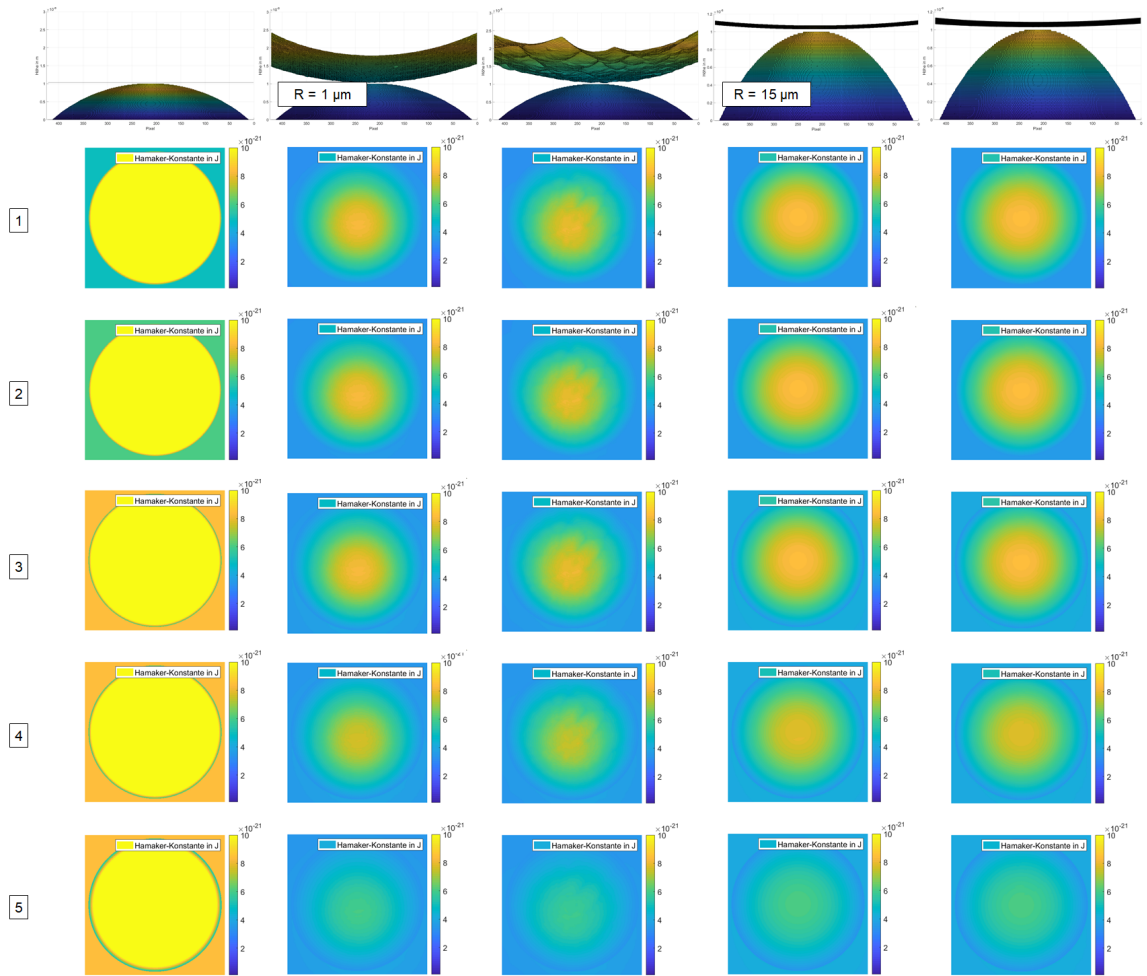


Abbildung 7.26: Vergleich HAMAKER-Konstanten der 5 Fälle (1: voll zugänglich, 2: $h_{pore} = 0,5 \cdot h_{NB}$, 3: $h_{pore} = h_{NB}$, $h_{pore} = 1,1 \cdot h_{NB}$, 5: $h_{pore} = 1,5 \cdot h_{NB}$) für ideal glatte Oberfläche, glattes und reales Partikel (AFM-Scan) bei $R = 1 \mu m$ bzw. $R = 15 \mu m$

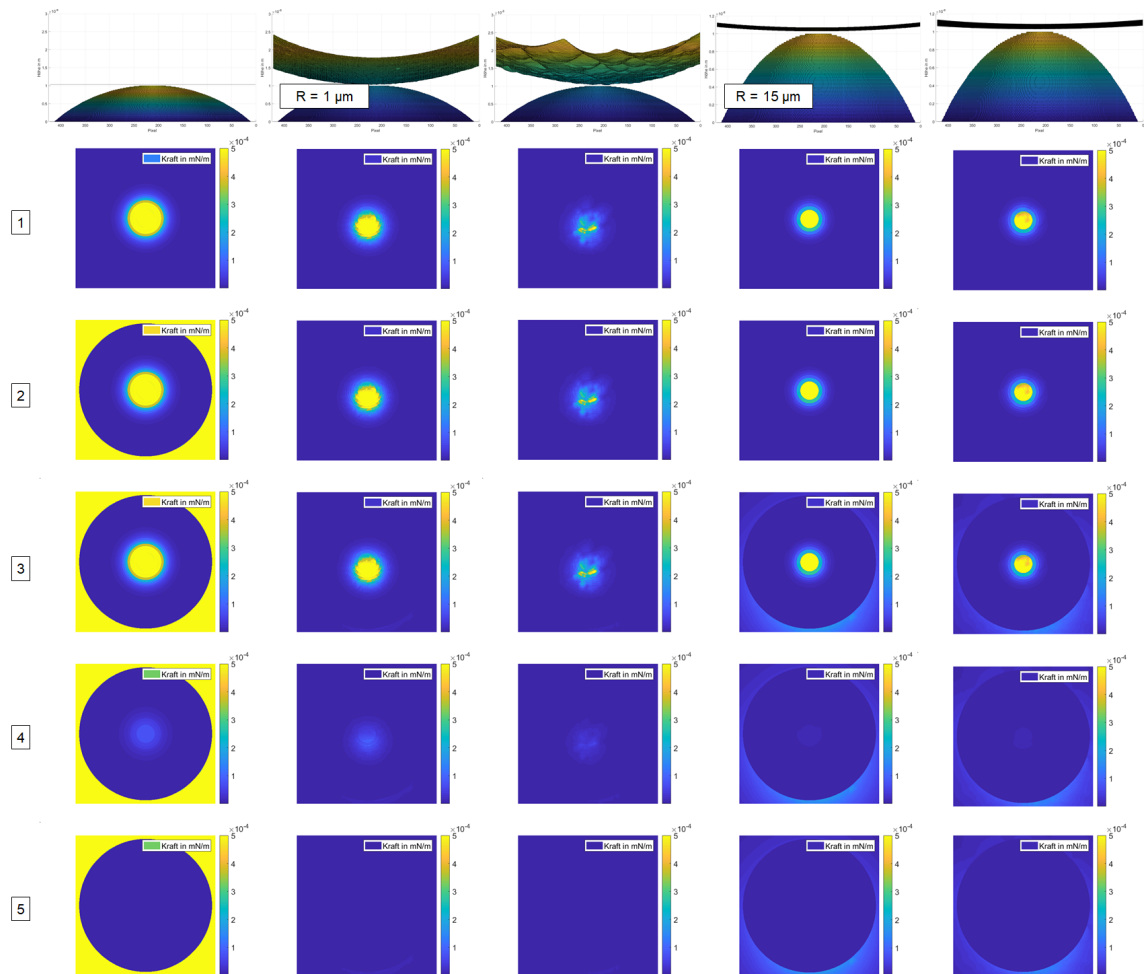


Abbildung 7.27: Vergleich VAN DER WAALS-Kräfte der 5 Fälle (1: voll zugänglich, 2: $h_{pore} = 0,5 \cdot h_{NB}$, 3: $h_{pore} = h_{NB}$, 4: $h_{pore} = 1,1 \cdot h_{NB}$, 5: $h_{pore} = 1,5 \cdot h_{NB}$) für ideal glatte Oberfläche, glattes und reales Partikel (AFM-Scan) bei $R = 1 \mu m$ bzw. $R = 15 \mu m$

Tabelle 7.16: Ergebnisse normierte VAN DER WAALS-Kräfte bei unterschiedlicher Zugänglichkeit einer Nanoblase

h_{pore}	Platte	glatt, $R = 15 \mu m$	glatt, $R = 1 \mu m$	rau, $R = 15 \mu m$	rau, $R = 1 \mu m$
$0,0 \cdot h_{NB}$	23,87	2,81	4,70	2,12	1,56
$0,5 \cdot h_{NB}$	23,88	2,81	4,71	2,13	1,56
$1,0 \cdot h_{NB}$	81,33	5,28	4,80	3,88	1,61
$1,1 \cdot h_{NB}$	58,21	2,59	0,71	1,87	0,41
$1,5 \cdot h_{NB}$	57,49	2,48	0,13	1,76	0,08

Ergänzung zu gängigen Kapillarkraftmodellen

Nachfolgend sind für die drei Kapillarkraftmodelle von ATTARD, HAMPTON und THORMANN/BUTT die Einflussfaktoren Umgebungsdruck p_0 bzw. Distanz L auf die normierte Kapillarkraft dargestellt. Bei ATTARDS thermodynamischen Modell spielt der Umgebungsdruck über einen breiten Bereich nur eine geringe Rolle. Der

maximale Abstand von $L = 600 \text{ nm}$ entspricht zwar vom experimentell beobachteten Standpunkt aus einer durchaus realistischen Distanz ohne Riss der Kapillarbrücke, ist aber in FRITZSCHES Modell bereits zu groß (Abriss erfolgt bei etwa $L = 250 \text{ nm}$). Bei den beiden klassischen Modellen mit konstantem Volumen reduziert sich die Kraft mit zunehmendem Abstand weniger stark als bei thermodynamischen Modellen, was aber bereits beschrieben wurde [20].

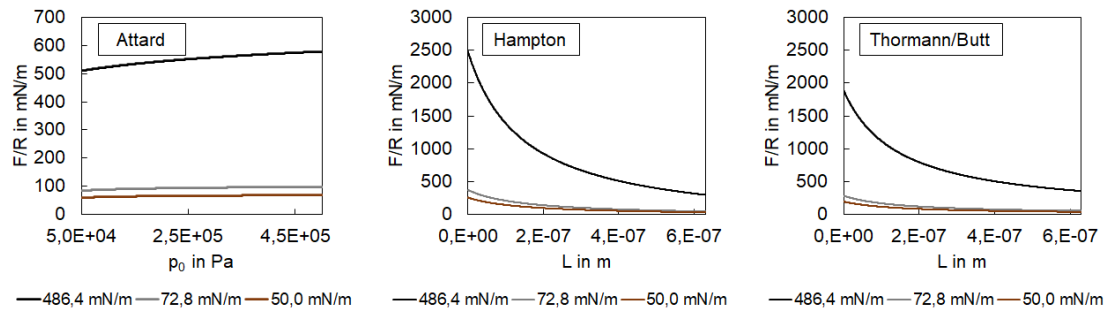


Abbildung 7.28: Verlauf der normierten Kapillarkraft in Abhängigkeit des Umgebungsdrucks p_0 sowie der Distanz L für die Modelle nach ATTARD, HAMPTON bzw. THORMANN/BUTT

Ergänzung zur Ermittlung der geometrischen Abmessungen gescannter Nanoblasen

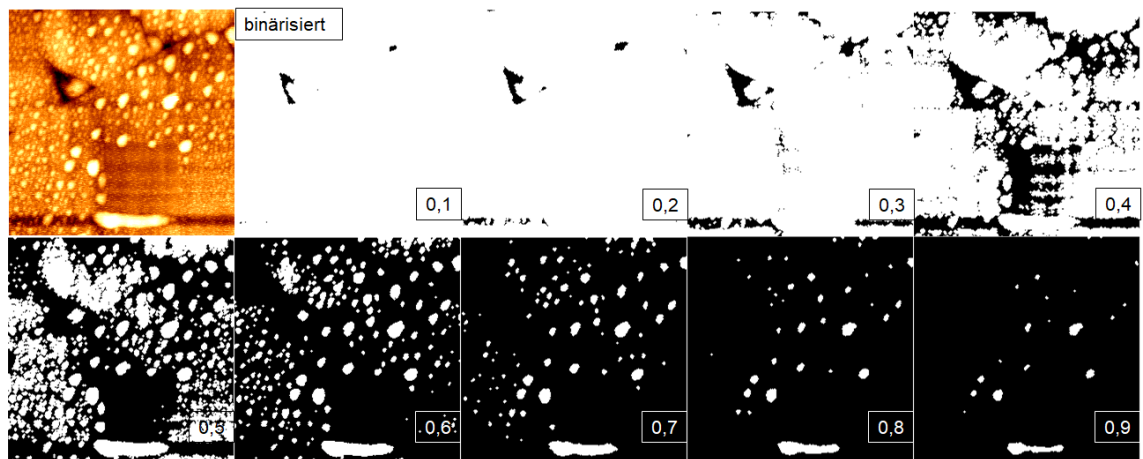


Abbildung 7.29: Beispiel zur automatisierten Auswertung von AFM-Scans mit Nanoblasen auf einer hydrophoben Aluminaoberfläche unter Variation des Thresholds

Abbildung 7.29 zeigt ein Beispiel einer automatisierten Auswertung über in MATLAB implementierte Funktionen zur Bildbearbeitung und -analyse, wobei hier nur das Binarisieren der Blasen gezeigt wird. Zu sehen ist, dass die Wahl eines geeigneten Thresholds maßgeblich das Binärbild beeinflusst. Bei gekrümmten Oberflächen wird ein besser übereinstimmendes Ergebnis über adaptive Binarisierung erzielt; Bei Nutzung von Phasenkontrastaufnahmen relativ gekrümmter Oberflächen mit

Nanoblasen lassen sich die besten Übereinstimmungen feststellen. Ein wesentlicher Faktor ist aber auch die Vorbearbeitung der Aufnahmen; im Falle der sehr glatten Oberflächen „Si-Wafer“ und „PS“ wurde eine Lineardriftkorrektur, im Falle der rauen Oberflächen die erste Ableitung in Kombination mit X-Lineardriftkorrektur und bei Partikeln eine Parabeldriftkorrektur angewandt.

Tabelle 7.17: Ergebnisse Beladung von Beispieloberflächen mit Nanoblasen aus AFM-Scans

	Si-Wafer	PS	Al ₂ O ₃ (dT)	Al ₂ O ₃ (EtOH)	Al ₂ O ₃ -Partikel (EtOH)
Anzahl NB	146	199	297	102	115
Anzahl Scans	3	2	4	2	1
A_{NB} gesamt	7,6	23,0	33,0	20,9	42,0
Beladung	48,7	99,5	74,3	51,0	115,0
Bedeckung	6,3E-3	2,9E-2	2,1E-2	2,6E-2	2,9E-2

Ergänzung zur Ermittlung der Partikel-Blase-Kontakte

In Abbildung 7.30 ist ein weiteres Beispiel zum Partikel-Blase-Kontakt zwischen einer mittels AFM gescannten colloidal probe und einer mit kleinen Blasen bedeckten Oberfläche gezeigt. Die Blasen sind im Vergleich zum rauen Alumina-Substrat kleiner und liegen an der gewählten Kontaktposition so weit auseinander, dass nur ein Kontakt feststellbar ist. Die zur Berechnung notwendigen Werte können per Zielwertsuche mit dem Zusammenhang $V_{NB} = \pi r_s^2 L - \frac{2\pi}{3}(2R^3 - (2R^2 + r_s^2) \cdot \sqrt{R^2 - r_s^2})$ unter Annahme eines konstanten Volumens ermittelt werden. Die resultierende Kapillarkraft ist demnach niedriger als bei der Aluminaprobe und beläuft sich bei Verwendung von ATTARDS Modell auf $F/R = 0,51 \text{ mN/m}$.

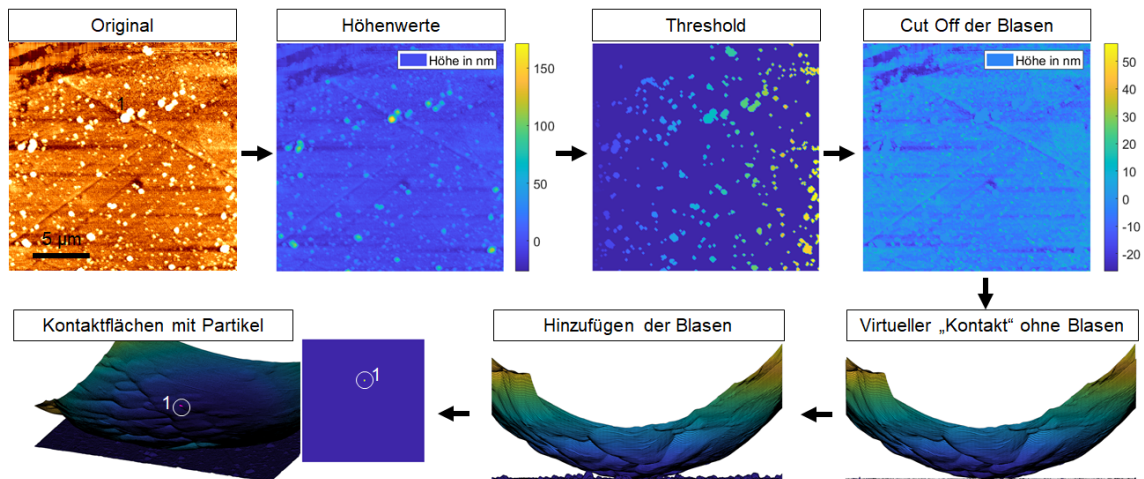


Abbildung 7.30: Beispiel einer computergestützten Bestimmung der Nanoblasen-Partikel-Kontakte zweier rauen Oberflächen (Polystyrolsubstrat); der Mindestabstand beträgt $L = 0,3 \text{ nm}$ bei einem globalen Threshold von 0,6

Die beiden nachfolgenden Diagramme stellen für relevante Partikelgrößen den Verlauf der Krümmung vom Zentralpunkt bis $5 \mu\text{m}$ dar, wobei die markierten Bereiche

Größenverteilungen der Nanoblasen auf Filtermaterial- (Al_2O_3 dT bzw. EtOH) sowie Partikeloberflächen (P- Al_2O_3 EtOH) entsprechen. Klar ersichtlich ist die höhere Wahrscheinlichkeit bei größeren Partikeln, dass es auch bei von der Symmetrieachse weiter entfernten Blasen zum Kontakt kommt. Dies führt (neben höheren VAN DER WAALS-Kräften) infolge der höheren Zahl an Partikel-Blase-Kontakten auch zu höheren Kapillarkräften.

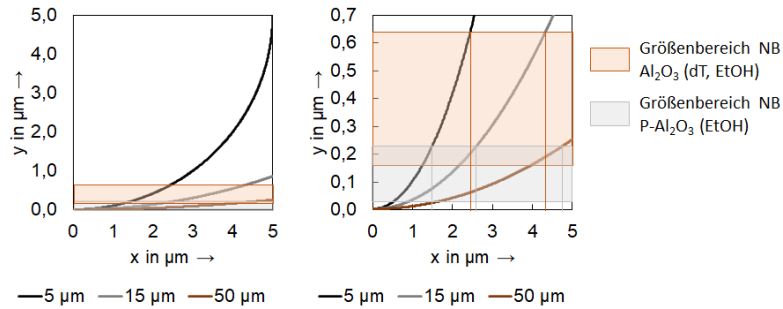


Abbildung 7.31: Verlauf der Partikelkrümmung entlang der x-Achse bis $5\text{ }\mu\text{m}$ für die Partikelgrößen $5\text{ }\mu\text{m}$, $15\text{ }\mu\text{m}$ und $50\text{ }\mu\text{m}$, wobei ein Mindestabstand von $L = 0,3\text{ nm}$ gewählt wurde. Die kolorierten Bereiche beziehen sich auf die AFM-Scan-Daten der Abbildung 5.14

In Abbildung 7.32 wird anhand einer künstlich mit Nanoblasen bedeckten Oberfläche ($d_{\text{NB}} = 625\text{ nm}$, unterschiedliche Höhe) unterstützend zu Abbildung 5.17 gezeigt wie variabel das Ergebnis trotz sehr ähnlicher Partikelgröße, jedoch mit unterschiedlicher Rauheit sein kann. Da die MatLAB-Auswertungen zunächst nur die Schnittflächen zeigen und das verdrängte Gasvolumen unberücksichtigt bleibt, wurde in der Abbildung unten die abstandsabhängige tatsächliche Kontaktfläche über Zielwertsuche mit $V = \frac{\pi}{2} R^2 \sin^2(\beta) \cdot (2L + \frac{R}{2} \sin^2(\beta))$ und $r_s = R \sin(\beta)$ für drei Abstände angegeben. Es zeigt sich klar, dass es aufgrund der dichten Belegung mit Nanoblasen zu Koaleszenz kommen würde.

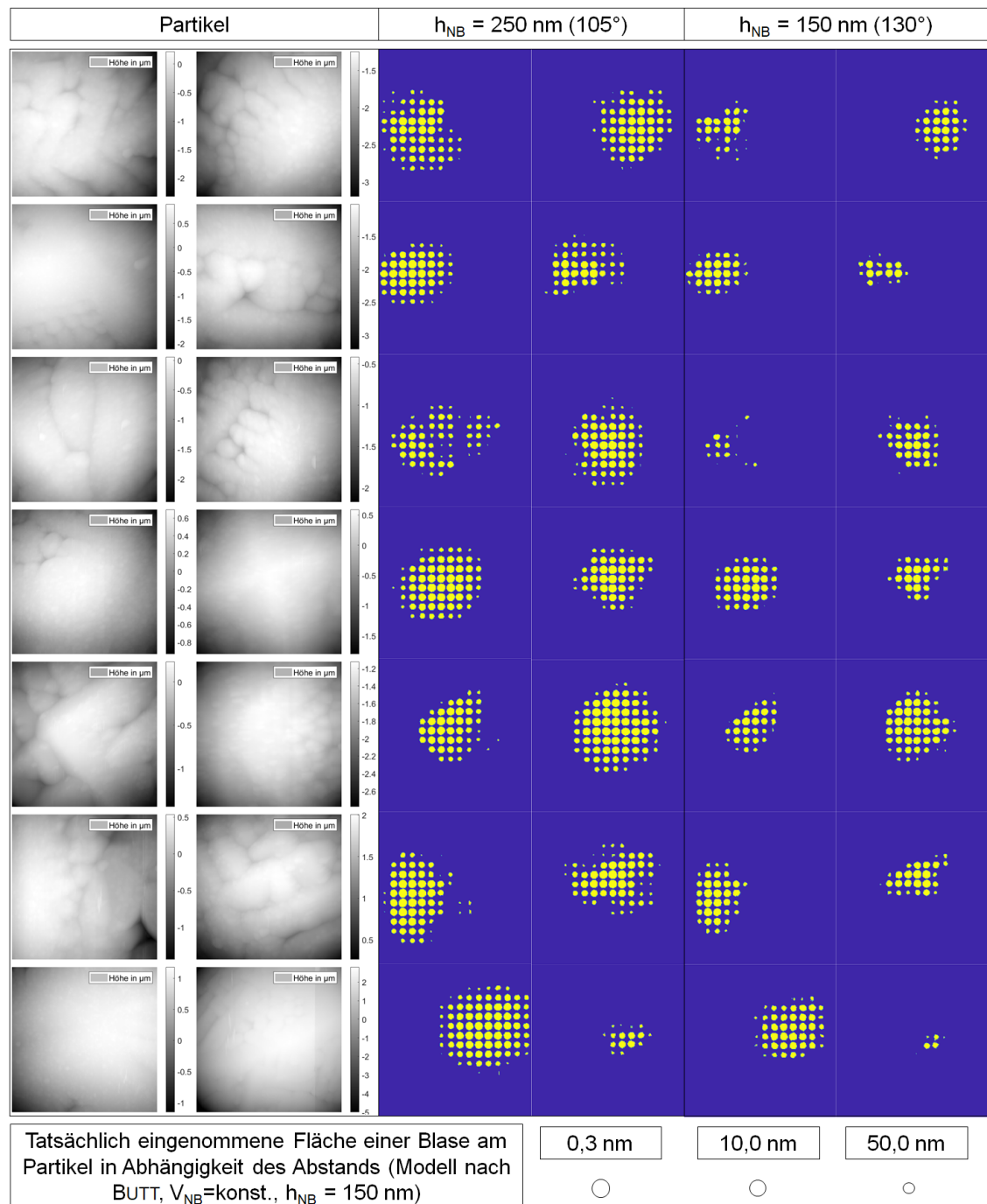


Abbildung 7.32: Ergebnisse Partikel-Blase-Kontakte bei Variation des rauen Partikels, wobei die Blasen einen Durchmesser von $d_{NB} = 625 \text{ nm}$ und Höhen von $h_{NB} = 250 \text{ nm}$ bzw. $h_{NB} = 150 \text{ nm}$ aufweisen. Da die gelben Flächen ausschließlich die Schnittflächen zeigen ohne das zusätzliche Blasenteilvolumen zu beinhalten, wurden unten für verschiedene Abstände die tatsächlichen Kontaktflächen mit dem Partikel angegeben. Blasenkoaleszenz erscheint damit sehr wahrscheinlich

In Abbildung 7.33 sind für vier weitere Filtermaterialproben die Haftkraft-Verläufe

des DAGASTINE-COOPER-Modells für Material-Wasser-Material („M-H₂O-M“) sowie für Material-PTFE-Luft-Wasser-Luft-PTFE-Material in Vergleich mit den experimentellen Daten dargestellt. Dazu wurden AFM-Scans der jeweiligen Filtermaterialien und colloidal probes verwendet und nach der beschriebenen Vorgehensweise miteinander verrechnet. Der gewählte Mindestabstand beträgt $L = 0,3 \text{ nm}$, die jeweiligen Schichtdicken 2 nm .

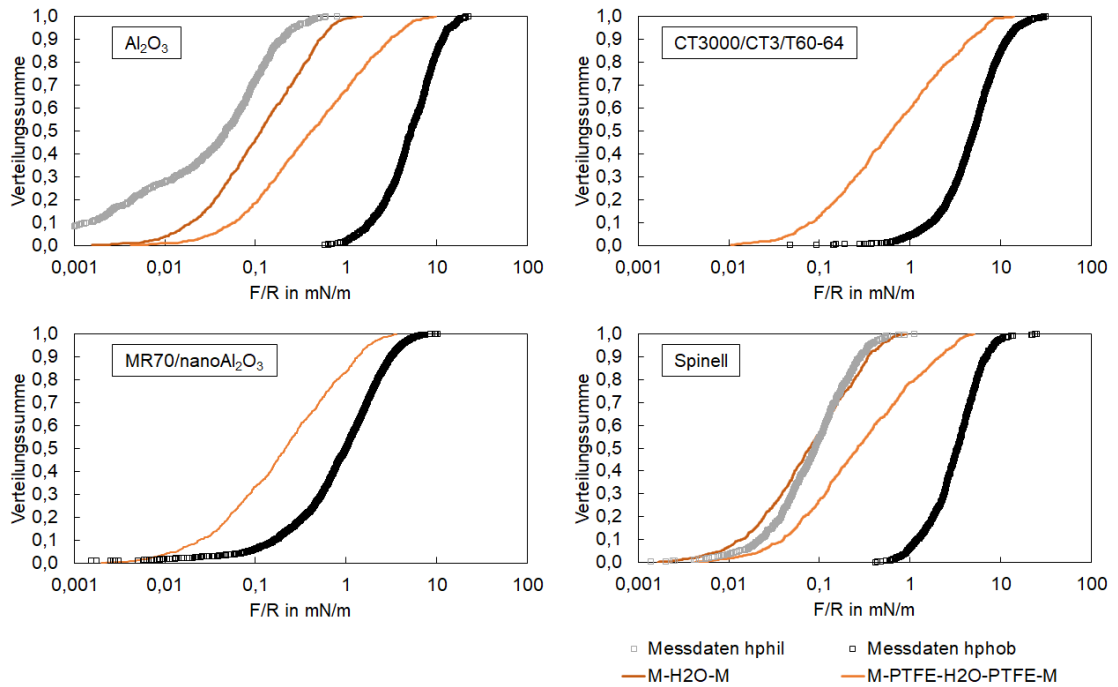


Abbildung 7.33: Haftkraftverläufe nach dem DAGASTINE-COOPER-Modell für Al_2O_3 , CT3000/CT3/T60-64, MR70(nano Al_2O_3 und Spinell unter Berücksichtigung Material-Wasser-Material (M-H₂O-M) bzw. mit Beschichtung (PTFE) und Luft

Nachfolgend wird in Abbildung [7.34](#) gezeigt, wie eine Bestimmung des Anteils der Kapillarkraft ohne Snap In erfolgen kann. Die vorgestellte Vorgehensweise ist dabei nur als erster Ansatz zu verstehen und sollte anhand von zukünftigen Messungen / Messmethoden exakter formuliert werden. Von den über die AFM-Daten und das DAGASTINE-COPPER-Modell bestimmten Haftkräfte der Material-Wasser-Material- sowie Material-PTFE-Luft-Wasser-Luft-PTFE-Material-Wechselwirkungen werden nur die Anteile für die Gesamt-VAN DER WAALS-Kraft berücksichtigt, welche auch bei der experimentell ermittelten Verteilung vorkommen. Beim Vergleich modellierte VAN DER WAALS-Kraft zu experimentellen Daten beträgt die Wahrscheinlichkeitsdifferenz zum Modell-Maximalwert etwa 10 %. Unter der Annahme, dass die Anteile von VAN DER WAALS- und Kapillarkräften mit Snap In zu gleichen Teilen mit den Kapillarkräften ohne Snap In eingehen (was zum momentanen Zeitpunkt jedoch nicht bewiesen werden kann), wird eine VAN DER WAALS-Snap In-Verteilung ermittelt (80:20), wobei zunächst die exponentiellen Funktionen der Gesamt-VAN DER WAALS-Kraft und Kapillarkraft mit Snap In erstellt wird. Die Umwandlung der diskreten Daten zu Funktionen ist notwendig, weil die Daten unterschiedliche Da-

tenpunktanzahlen besitzen. Exponentielle Funktionen der Form $y = a \cdot e^{bx} + c \cdot e^{dx}$ mit der vorgegebenen Wahrscheinlichkeit zwischen $x = 0 \dots 1$ und der ermittelten normierten Kraft y , weisen eine ausreichende Genauigkeit auf (Bestimmtheitsmaß $< 0,995$). Schließlich werden über Differenzbildung die Datenpunkte der Kapillarkraftverteilung ohne Snap In ermittelt; diese kann wiederum in eine mathematische Funktion umgewandelt werden (z. B. MatLAB Curve Fitting Toolbox).

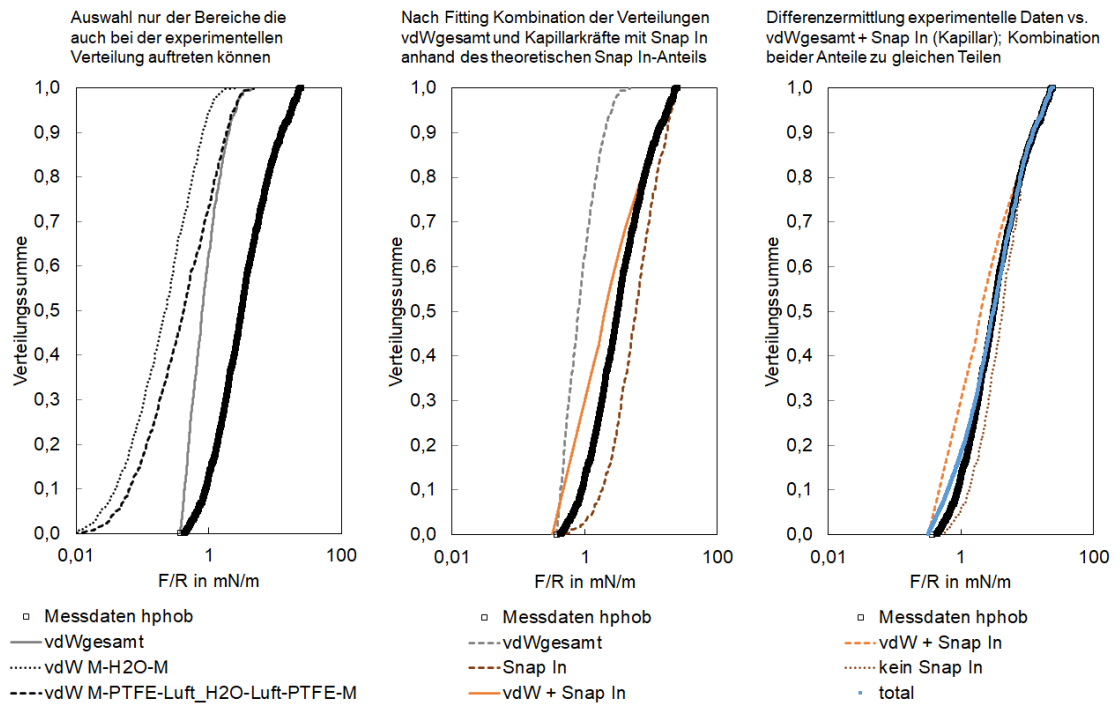


Abbildung 7.34: Erster Ansatz zur Ermittlung der Kapillarkraftverteilung ohne Snap In

Literaturverzeichnis

- [1] S. M. Wolf, A. P. Levitt, and J. Brown. Whisker-metal matrix bonding. *Chemical Engineering Progress*, 62(3):74–78, 1966.
- [2] J.J. Brennan and J.A. Pask. Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminum. *Journal of the American Ceramic Society*, 51(10):569–573, 1968.
- [3] W. Köhler. Untersuchung zur Benetzung von Al_2O_3 - und SiC -Kristallen durch Aluminium und Aluminiumlegierungen. *Aluminium*, 51(7):443–447, 1975.
- [4] H. John and H. Hausner. Wetting of aluminum oxide by liquid aluminum. *International Journal of High Technology Ceramics*, 2(1):73–78, 1986.
- [5] H. John and H. Hausner. Influence of oxygen partial pressure on the wetting behaviour in the system $\text{Al}/\text{Al}_2\text{O}_3$. *Journal of Materials Science Letters*, 5(5):549–551, 1986.
- [6] V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon, and N. Eustathopoulos. Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273 K. *Acta Metallurgica*, 36(7):1797–1803, 1988.
- [7] Y.-D. Kwon and Z.-H. Lee. The effect of grain refining and oxide inclusion on the fluidity of Al-4.5Cu-0.6Mn and A356 alloys. *Materials Science and Engineering A*, 360(1-2):372–376, 2003.
- [8] M. Di Sabatino, L. Arnberg, S. Rørvik, and A. Prestmo. The influence of oxide inclusions on the fluidity of Al-7 wt.alloy . *Materials Science and Engineering A*, 413-414:272–276, 2005.
- [9] L. Liu and F.H. Samuel. Effect of inclusions on the tensile properties of al-7(a356.2) aluminium casting alloy. *Journal of Materials Science*, 33(9):2269–2281, 1998.
- [10] D. Krewerth, T. Lippmann, A. Weidner, and H. Biermann. Application of full-surface view in situ thermography measurements during ultrasonic fatigue of cast steel G42CrMo4. *International Journal of Fatigue*, 80:459–467, 2015.
- [11] D. Krewerth, T. Lippmann, A. Weidner, and H. Biermann. Influence of non-metallic inclusions on fatigue life in the very high cycle fatigue regime. *International Journal of Fatigue*, 84:40–52, 2016.
- [12] F.H. Samuel, H. Liu, and A.M. Samuel. Effect of melt cleanliness on the properties. *Metallurgical Transactions A*, 24(7):1631–1645, 1993.

- [13] Z. Yang, J. Zhang, S. Li, G. Li, Q. Wang, W. Hui, and Y. Weng. Estimation of the critical size of inclusion in high strength steel under high cycle fatigue condition. *Jinshu Xuebao/Acta Metallurgica Sinica*, 41(11):1136–1142, 2005.
- [14] C. Klinger and D. Bettge. Axle fracture of an ICE3 high speed train. *Engineering Failure Analysis*, 35:66–81, 2013.
- [15] C. Schmitz. *Handbook of Aluminium Recycling: Mechanical Preparation, Metallurgical Processing, Heat Treatment*. Edition heat processing. Stylus Pub Llc, 2014.
- [16] M.E. Schlesinger. *Aluminum Recycling*. CRC Press, 2006.
- [17] F. Frisvold, T. A. Engh, S. T. Johansen, and T. Pedersen. *Removal of Inclusions — A Survey and Comparison of Principles*, pages 324–331. Springer International Publishing, 2016.
- [18] N.A. McPherson and A. McLean. *Continuous Casting: Non-Metallic Inclusions in Continuously Cast Steel*. Continuous Casting. Iron and steel society, 1995.
- [19] X. Guo, J. Yu, X. Ren, D. Xue, W. Xuan, Y. Zhong, and Z. Ren. The mechanism of inclusion removal from molten steel by dissolved gas flotation. *Ironmaking & Steelmaking*, 45(7):648–654, 2018.
- [20] J. Fritzsche. *Haftkräfte zwischen technisch rauen Oberflächen*. PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2016.
- [21] S. Bao, M. Syvertsen, A. Nordmark, A. Kvithyld, T. Engh, and M. Tangstad. Plant scale investigation of liquid aluminium filtration by Al₂O₃ and SiC ceramic foam filters. Number Light Metals 2013 - At the TMS 2013 Annual Meeting and Exhibition, pages 981–986, 2013.
- [22] S. Bao, M. Syvertsen, A. Kvithyld, and T. Engh. Wetting behavior of aluminium and filtration with Al₂O₃ and SiC ceramic foam filters. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 24(12):3922–3928, 2014.
- [23] S. Bao, T.A. Engh, M. Syvertsen, A. Kvithyld, and M. Tangstad. Inclusion (particle) removal by interception and gravity in ceramic foam filters. *Journal of Materials Science*, 47(23):7986–7998, 2012.
- [24] S. Akbarnejad, L.T.I. Jonsson, M.W. Kennedy, R.E. Aune, and P.G. Jönsson. Analysis on Experimental Investigation and Mathematical Modeling of Incompressible Flow Through Ceramic Foam Filters. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 47(4):2229–2243, 2016.
- [25] R. Fritsch, M.W. Kennedy, J.A. Bakken, and R.E. Aune. Electromagnetic priming of ceramic foam filters (CFF) for liquid aluminum filtration. *Minerals, Metals and Materials Series*, (210869):973–979, 2016.

- [26] Stahlinstitut VDEh. Roheisen- und Rohstahlerzeugung.
- [27] R. J. Fruehan. *The Making, Shaping, and Treating of Steel*, volume Steel-making and Refining Volume of 11th edition. The AISE Steel Foundation, 1998.
- [28] K. Roesch, H. Zeuner, and K. Zimmermann. *Stahlguss*, volume Stahleisen-Bücher Band 17 of 2. Auflage. Verlag Stahleisen mbH, 1998.
- [29] Diran Apelian and Kyung K. Choi. *Metal Refining by Filtration*, pages 467–493. Springer US, 1988.
- [30] E. Koch, H.P. Narzt, H. Preßlinger, R. Steffen, and H. Richter. Verbesserung des Makroreinheitsgrades beim Brammenstrangguss. *Berg- und Hüttenmännische Monatshefte*, 143(9):338–344, 1998.
- [31] L. Zhang and B.G. Thomas. State of the art in the control of inclusions during steel ingot casting. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 37(5):733–761, 2006.
- [32] C. Voigt, B. Fankhänel, E. Jäckel, C.G. Aneziris, M. Stelter, and J. Hubálková. Effect of the Filter Surface Chemistry on the Filtration of Aluminum. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 46(2):1066–1072, 2014.
- [33] S. Ovtchinnikov. *Kontrollierte Erstarrung und Einschlufbildung bei der Desoxidation von hochreinen Stahlschmelzen*. PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2002.
- [34] L. Zheng, A. Malfliet, P. Wollants, B. Blanpain, and M. Guo. Effect of surfactant Te on the behavior of alumina inclusions at advancing solid-liquid interfaces of liquid steel. *Acta Materialia*, 120:443–452, 2016.
- [35] B.G. Dietrich, H. Becker, M. Smolka, A. Keßler, A. Leineweber, and G. Wolf. Intermetallic Sludge Formation in Fe Containing Secondary Al–Si Alloys Influenced by Cr and Mn as Preparative Tool for Metal Melt Filtration. *Advanced Engineering Materials*, 19(9), 2017.
- [36] M. Suzuki, R. Yamaguchi, K. Murakami, and M. Nakada. Inclusion particle growth during solidification of stainless steel. *ISIJ International*, 41(3):247–256, 2001.
- [37] L. Zhang, S. Taniguchi, and K. Cai. Fluid flow and inclusion removal in continuous casting tundish. *182th-183th Nishiyama Memorial Seminar, Tokyo: ISIJ*, pages 1–26, 2004.
- [38] M. Hino. Thermodynamics for the control of Non-Metallic Inclusion Composition and Precipitation. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 31(2):253–266, 2000.

- [39] L. Zheng. *Effect of interfacial properties on the characteristics of non-metallic inclusions in steel*. Dissertation, KU Leuven, 2016.
- [40] J. Campbell. *Castings, Second Edition*. Elsevier, 2003.
- [41] L. Holappa and O. Wijk. *Inclusion Engineering*, volume 3. 2014.
- [42] S. Henschel, D. Krewerth, F. Ballani, A. Weidner, L. Krüger, H. Biermann, M. Emmel, and C.G. Aneziris. Effect of filter coating on the quasi-static and cyclic mechanical properties of a G42CrMo4 casting. *Advanced Engineering Materials*, 15(12):1216–1223, 2013.
- [43] I.P. Volchok. Critical size of nonmetallic inclusions in fracture in steel. *Strength of Materials*, 10(9):1081–1084, 1978.
- [44] Y. Murakami. *Metal Fatigue: Effects of Small Defects and Nonmetallic Inclusions*. Elsevier, 2002.
- [45] H. Danninger and B. Weiss. The influence of defects on high cycle fatigue of metallic materials. *Journal of Materials Processing Technology*, 143-144(1):179–184, 2003.
- [46] S. Seetharaman. *Treatise on Process Metallurgy, Volume 3, Industrial Processes*. Elsevier, 2014.
- [47] Z.G. Yang, J.M. Zhang, S.X. Li, G.Y. Li, Q.Y. Wang, W.J. Hui, and Y.Q. Weng. On the critical inclusion size of high strength steels under ultra-high cycle fatigue. *Materials Science and Engineering A*, 427(1-2):167–174, 2006.
- [48] X. Dai, X. Yang, J. Campbell, and J. Wood. Effects of runner system design on the mechanical strength of Al-7Si-Mg alloy castings. *Materials Science and Engineering A*, 354(1-2):315–325, 2003.
- [49] J.-D. Bornand and K. Buxmann. DUFI: A CONCEPT OF METAL FILTRATION. pages 1249–1260, 1985.
- [50] N. Alba-Baena and D. Eskin. Kinetics of ultrasonic degassing of aluminum alloys. *Minerals, Metals and Materials Series*, (210869):957–962, 2016.
- [51] G. Gaustad, E. Olivetti, and R. Kirchain. Improving aluminum recycling: A survey of sorting and impurity removal technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 58:79–87, 2012.
- [52] X. Cao and J. Campbell. A critical review of techniques for the removal of oxide films (including the heat treatment of liquid metal). pages 135–146, 2002.
- [53] C.E. Eckert, R.E. Miller, D. Apelian, and R. Mutharasan. MOLTEN ALUMINUM FILTRATION: FUNDAMENTALS AND MODELS. pages 1281–1304, 1984.

- [54] T.A. Utigard, K. Friesen, R.R. Roy, J. Lim, A. Silny, and C. Dupuis. The properties and uses of fluxes in molten aluminum processing. *JOM*, 50(11):38–43, 1998.
- [55] M.R. Ghomashchi and I. Murgas. Effect of nitrogen bubbling in ladle on inclusion growth. *Ironmaking and Steelmaking*, 19(1):64–65, 1992.
- [56] S. Kästner, J. Krüger, and F. Patak. *Raffination von Hüttenaluminium durch Spülgasbehandlung - Entfernung von Wasserstoff, Natrium und Lithium*, pages 35–54. Verlag Chemie GmbH, 1983.
- [57] S.T. Johansen, A. Fredriksen, and B. Rasch. Particle flotation to bubbles in rotor-stirred reactors for melt treatment. pages 1203–1206, 1995.
- [58] S. Bao. *Filtration of Aluminium - Experiments, Wetting, and Modelling*. PhD thesis, Norwegian University of Science and Technology, 2011.
- [59] D. R. Lide. *CRC Handbook of chemistry and physics, 99th edition*. Taylor and Francis Ltd., 2018.
- [60] G. H. Aylward and T. J. V. Findlay. *Datensammlung Chemie in SI-Einheiten, §. erw. und neu bearb. Auflage*. Wiley-VCH, 1999.
- [61] K. Schäfer and C. Synowietz. *D’Ans-Lax Taschenbuch für Chemiker und Physiker, 2. Auflage*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1970.
- [62] F. Delannay, L. Froyen, and A. Deruyttere. The wetting of solids by molten metals and its relation to the preparation of metal-matrix composites composites. *Journal of Materials Science*, 22(1):1–16, 1987.
- [63] R. V. Singh. *Aluminium Rolling, Processes, Principles and Applications*. Tata McGraw Hill Education Private Limited, 2011.
- [64] S. Ali, D. Apelian, and R. Mutharasant. Refining of aluminum and steel melts by the use of multi-cellular extruded ceramic filters. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 24(4):311–318, 1985.
- [65] S. Ali, R. Mutharasan, and D. Apelian. Physical refining of steel melts by filtration. *Metallurgical Transactions B*, 16(4):725–742, 1985.
- [66] R.A. Olson III and L.C.B. Martins. Cellular ceramics in metal filtration. *Advanced Engineering Materials*, 7(4):187–192, 2005.
- [67] P. Hammerschmid and D. Janke. State of Knowledge Regarding the Separation of Inclusions in the Filtration of Steel Melts. *Stahl und Eisen*, 108(5):45–53, 1988.
- [68] T. Wetzig, B. Luchini, S. Dudczig, J. Hubáľková, and C.G. Aneziris. Development and testing of carbon-bonded alumina foam filters for continuous casting of steel. *Ceramics International*, 44(15):18143–18155, 2018.

- [69] T. Wetzig, A. Baaske, S. Karrasch, N. Brachhold, M. Rudolph, and C.G. Aneziris. Application of exchangeable carbon-bonded alumina foam filters in an industrial tundish for the continuous casting of steel. *Ceramics International*, 44(18):23024–23034, 2018.
- [70] D. Janke and K. Raiber. *Grundlegende Untersuchungen zur Optimierung der Filtration von Stahlschmelzen, Abschlußbericht*. EGKS-EG-EAG, 1996.
- [71] K. Schwartzwalder, H. Somers, and A. V. Somers. *Method of Making Porous Ceramic Articles*, 1963.
- [72] C. Voigt. *Oberflächenfunktionalisierte Schaumkeramikfilter für die Aluminiumschmelzefiltration*. PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2016.
- [73] E. Werzner, M. Abendroth, C. Demuth, C. Settgast, D. Trimis, H. Krause, and S. Ray. Influence of Foam Morphology on Effective Properties Related to Metal Melt Filtration. *Advanced Engineering Materials*, 19(9), 2017.
- [74] A. Herdering, M. Abendroth, P. Gehre, J. Hubáľková, and C.G. Aneziris. Additive manufactured polyamide foams with periodic grid as templates for the production of functional coated carbon-bonded alumina foam filters. *Ceramics International*, 45(1):153–159, 2019.
- [75] D. Hoppach, E. Werzner, C. Demuth, E. Löwer, H. Lehmann, L. Ditscherlein, R. Ditscherlein, U.A. Peuker, and S. Ray. Experimental Investigations of the Depth Filtration inside Open-Cell Foam Filters Supported by High-Resolution Computed Tomography Scanning and Pore-Scale Numerical Simulations. *Advanced Engineering Materials*, 2019.
- [76] K. Luckert. *Handbuch der mechanischen Fest-Flüssig-Trennung*. Vulkan Verlag GmbH, 2004.
- [77] T. Reuther. Filtering a heavy-section di casting-new opportunities. *International Journal of Metalcasting*, 8(2):17–24, 2014.
- [78] A. Rushton, A. S. Ward, and R. G. Holdich. *Solid-liquid filtration and separation technology*. 2. edition. Wiley-VCH, 2000.
- [79] A. Zamani and B. Maini. Flow of dispersed particles through porous media - Deep bed filtration. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 69(1-2):71–88, 2009.
- [80] S. Ripperger, W. Gösele, and C. Alt. *Filtration, 1. Fundamentals*. American Cancer Society, 2009.
- [81] K.J. Ives. Rapid filtration. *Water Research*, 4(3):201–223, 1970.
- [82] F. Civan. *Reservoir Formation Damage*. 2007.

- [83] F. Heuzeroth. *Modelluntersuchungen zu Filtrationsmechanismen in keramischen Schaumfiltern*. PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2016.
- [84] S. Sundaram and L.R. Collins. Collision statistics in an isotropic particle-laden turbulent suspension. Part 1. Direct numerical simulations. *Journal of Fluid Mechanics*, 335:75–109, 1997.
- [85] L. Hille. Filtration von Metallschmelzen - analytische und experimentelle Betrachtung im Modellsystem unter Variation der Partikeldichte. Diplomarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2018.
- [86] G.H. Luttrell and R.-H. Yoon. A hydrodynamic model for bubble-particle attachment. *Journal of Colloid And Interface Science*, 154(1):129–137, 1992.
- [87] F. Heuzeroth, J. Fritzsche, E. Werzner, M.A.A. Mendes, S. Ray, D. Trimis, and U.A. Peuker. Viscous force - An important parameter for the modeling of deep bed filtration in liquid media. *Powder Technology*, 283:190–198, 2015.
- [88] A.V. Nguyen, G.M. Evans, J. Nalaskowski, and J.D. Miller. Hydrodynamic interaction between an air bubble and a particle: Atomic force microscopy measurements. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 28(5):387–394, 2004.
- [89] M. Emmel. *Development of active and reactive carbon bonded filter materials for steel melt filtration*. PhD thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2014.
- [90] G. Binnig, C.F. Quate, and Ch. Gerber. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9):930–933, 1986.
- [91] G. Haugstad. *Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications*. John Wiley and Sons, Inc. Hoboken, New Jersey, 2012.
- [92] K.V. Hansen, T. Jacobsen, A.-M. Nørgaard, N. Ohmer, and M. Mogensen. Scanning probe microscopy at 650°C in Air. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 12(10):B144–B145, 2009.
- [93] R. Conti, S. Rusponi, D. Pagnotta, C. Boragno, and U. Valbusa. A new UHV variable temperature STM for gas adsorption studies. *Vacuum*, 48(7-9):639–641, 1997.
- [94] D.J. Semin, A. Lo, S.E. Roark, R.T. Skodje, and K.L. Rowlen. Time-dependent morphology changes in thin silver films on mica: A scaling analysis of atomic force microscopy results. *Journal of Chemical Physics*, 105(13):5542–5551, 1996.
- [95] S.S. Nonnenmann. A hot tip: Imaging phenomena using in situ multi-stimulus probes at high temperatures. *Nanoscale*, 8(6):3164–3180, 2016.

- [96] M.S. Hoogeman, D. Glastra Van Loon, R.W.M. Loos, H.G. Ficke, E. De Haas, J.J. Van Der Linden, H. Zeijlemaker, L. Kuipers, M.F. Chang, M.A.J. Klik, and J.W.M. Frenken. [Design and performance of a programmable-temperature scanning tunneling microscope. *Review of Scientific Instruments*, 69(5):2072–2080, 1998.
- [97] I.P. Lipscomb, P.M. Weaver, J. Swingle, and J.W. McBride. The effect of relative humidity, temperature and electrical field on leakage currents in piezo-ceramic actuators under dc bias. *Sensors and Actuators, A: Physical*, 151(2):179–186, 2009.
- [98] I. Mušević, G. Slak, and R. Blinc. Temperature controlled microstage for an atomic force microscope. *Review of Scientific Instruments*, 67(7):2554–2556, 1996.
- [99] J. Broekmaat, A. Brinkman, D.H.A. Blank, and G. Rijnders. High temperature surface imaging using atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, 92(4), 2008.
- [100] M. Dibattista, S.V. Patel, J.F. Mansfield, and J.W. Schwank. In-situ elevated temperature imaging of thin films with a microfabricated hot stage for scanning probe microscopes. *Applied Surface Science*, 141(1-2):119–128, 1999.
- [101] K.V. Hansen, C. Sander, S. Koch, and M. Mogensen. Controlled atmosphere high temperature SPM for electrochemical measurements. volume 61, pages 389–393, 2007.
- [102] K.V. Hansen, Y. Wu, T. Jacobsen, M.B. Mogensen, and L. Theil Kuhn. Improved controlled atmosphere high temperature scanning probe microscope. *Review of Scientific Instruments*, 84(7), 2013.
- [103] S.G. Prilliman, A.M. Kavanagh, E.C. Scher, S.T. Robertson, K.S. Hwang, and V.L. Colvin. An in-situ hot stage for temperature-dependent tapping-mode™ atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 69(9):3245–3250, 1998.
- [104] A. Majumdar. *Scanning thermal microscopy*, volume 29. 1999.
- [105] J.L. Remmert, Y. Wu, J. Lee, M.A. Shannon, and W.P. King. Contact potential measurement using a heated atomic force microscope tip. *Applied Physics Letters*, 91(14), 2007.
- [106] B. Lee, S. Somnath, and W.P. King. Fast nanotopography imaging using a high speed cantilever with integrated heater-thermometer. *Nanotechnology*, 24(13), 2013.
- [107] H.-J. Butt, B. Cappella, and M. Kappl. Force measurements with the atomic force microscope: Technique, interpretation and applications. *Surface Science Reports*, 59(1-6):1–152, 2005.

- [108] B. Voigtländer. *Scanning Probe Microscopy, Atomic Force Microscopy and Scanning Tunneling Microscopy*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015.
- [109] Ronald Reifenberger. *Fundamentals of Atomic Force Microscopy*. WORLD SCIENTIFIC, 2015.
- [110] E. Meyer, H. Heinzelmann, P. Grütter, T. Jung, H.-R. Hidber, H. Rudin, and H.-J. Güntherodt. Atomic force microscopy for the study of tribology and adhesion. *Thin Solid Films*, 181(1-2):527–544, 1989.
- [111] A.L. Weisenhorn, P.K. Hansma, T.R. Albrecht, and C.F. Quate. Forces in atomic force microscopy in air and water. *Applied Physics Letters*, 54(26):2651–2653, 1989.
- [112] W.A. Ducker, T.J. Senden, and R.M. Pashley. Direct measurement of colloidal forces using an atomic force microscope. *Nature*, 353(6341):239–241, 1991.
- [113] W.A. Ducker, T.J. Senden, and R.M. Pashley. Measurement of Forces in Liquids Using a Force Microscope. *Langmuir*, 8(7):1831–1836, 1992.
- [114] H.-J. Butt. Measuring electrostatic, van der Waals, and hydration forces in electrolyte solutions with an atomic force microscope. *Biophysical Journal*, 60(6):1438–1444, 1991.
- [115] L.H.a Mak, M.a Knoll, D.b c Weiner, A.b Gorschlüter, A.b c Schirmeisen, and H.b c Fuchs. Reproducible attachment of micrometer sized particles to atomic force microscopy cantilevers. *Review of Scientific Instruments*, 77(4), 2006.
- [116] Y. Gan. Invited Review Article: A review of techniques for attaching micro- and nanoparticles to a probe’s tip for surface force and near-field optical measurements. *Review of Scientific Instruments*, 78(8), 2007.
- [117] J. Ralston, I. Larson, M.W. Rutland, A.A. Feiler, and M. Kleijn. Atomic force microscopy and direct surface force measurements (IUPAC technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 77(12):2149–2170, 2005.
- [118] M. Kappl and H.-J. Butt. The colloidal probe technique and its application to adhesion force measurements. *Particle and Particle Systems Characterization*, 19(3):129–143, 2002.
- [119] R. Raiteri, M. Preuss, M. Grattarola, and H.-J. Butt. Preliminary results on the electrostatic double-layer force between two surfaces with high surface potentials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 136(1-2):191–197, 1998.
- [120] Y. Zheng, G. Zheng, C. Chen, P. Qu, P. Li, and Y. Wu. Preparation and properties of a flexible curing agent. *Gaofenzi Cailiao Kexue Yu Gongcheng/Polymeric Materials Science and Engineering*, 30(4):162–167, 2014.

- [121] J. Ally, E. Vittorias, A. Amirfazli, M. Kappl, E. Bonaccorso, C.E. McNamee, and H.-J. Butt. Interaction of a microsphere with a solid-supported liquid film. *Langmuir*, 26(14):11797–11803, 2010.
- [122] O.I. Vinogradova, G.E. Yakubov, and H.-J. Butt. Forces between polystyrene surfaces in water-electrolyte solutions: Long-range attraction of two types? *Journal of Chemical Physics*, 114(18):8124–8131, 2001.
- [123] E. Bonaccorso, M. Kappl, and H.-J. Butt. Hydrodynamic force measurements: Boundary slip of water on hydrophilic surfaces and electrokinetic effects. *Physical Review Letters*, 88(7):761031–761034, 2002.
- [124] V. Kuznetsov and G. Papastavrou. Note: Mechanically and chemically stable colloidal probes from silica particles for atomic force microscopy. *Review of Scientific Instruments*, 83(11), 2012.
- [125] M. Indrieri, A. Podestà, G. Bongiorno, D. Marchesi, and P. Milani. Adhesive-free colloidal probes for nanoscale force measurements: Production and characterization. *Review of Scientific Instruments*, 82(2), 2011.
- [126] L. Ditscherlein, A. Schmidt, E. Storti, C.G. Aneziris, and U.A. Peuker. Impact of the Roughness of Alumina and Al₂O₃-C Substrates on the Adhesion Mechanisms in a Model System. *Advanced Engineering Materials*, 19(9), 2017.
- [127] T. Young. III. An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 95:65–87, 1805.
- [128] D.H. Bangham and R.I. Razouk. The saturation and immersion expansions and the heat of wetting. *Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 166(927):572–586, 1938.
- [129] H.-J. Butt, K. Graf, and M. Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH Verlag GmbH und Co. KGaA, 2013.
- [130] A. Dupré and P. Dupre. *Théorie mécanique de la chaleur*. Gauthier-Villars, Paris, 1869.
- [131] R.J. Good. Contact Angle, Wetting, and Adhesion: A Critical Review. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 6(12):1269–1302, 1992.
- [132] C.O. Timmons and W.A. Zisman. The effect of liquid structure on contact angle hysteresis. *Journal of Colloid And Interface Science*, 22(2):165–171, 1966.
- [133] T. Smith and G. Lindberg. Effect of acoustic energy on contact angle measurements. *Journal of Colloid And Interface Science*, 66(2):363–366, 1978.
- [134] M. Santini, M. Guilizzoni, and S. Fest-Santini. X-ray computed microtomography for drop shape analysis and contact angle measurement. *Journal of Colloid and Interface Science*, 409:204–210, 2013.

- [135] M. Santini, M. Guilizzoni, S. Fest-Santini, and M. Lorenzi. A novel technique for investigation of complete and partial anisotropic wetting on structured surface by X-ray microtomography. *Review of Scientific Instruments*, 86(2), 2015.
- [136] R.N. Wenzel. Surface roughness and contact angle. *Journal of Physical and Colloid Chemistry*, 53(9):1466–1467, 1949.
- [137] A.B.D. Cassie and S. Baxter. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40:546–551, 1944.
- [138] J.N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces, 3rd Edition*. Academic Press, 2011.
- [139] E. Chibowski. On some relations between advancing, receding and Young’s contact angles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 133(1):51–59, 2007.
- [140] L.M. Lander, L.M. Siewierski, W.J. Britain, and E.A. Vogler. A Systematic Comparison of Contact Angle Methods. *Langmuir*, 9(8):2237–2239, 1993.
- [141] H.-D. Dörfler. *Grenzflächen und kolloid-disperse Systeme*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2002.
- [142] W. A. Zisman. *Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution*, chapter 1, pages 1–51. 1964.
- [143] R.J. Good and L.A. Girifalco. A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. *Journal of Physical Chemistry*, 64(5):561–565, 1960.
- [144] L.A. Girifalco and R.J. Good. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *Journal of Physical Chemistry*, 61(7):904–909, 1957.
- [145] D. Li and A.W. Neumann. Contact angles on hydrophobic solid surfaces and their interpretation. *Journal of Colloid And Interface Science*, 148(1):190–200, 1992.
- [146] D. Li and A.W. Neumann. A reformulation of the equation of state for interfacial tensions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 137(1):304–307, 1990.
- [147] D.Y. Kwok and A.W. Neumann. Contact angle measurement and contact angle interpretation. *Advances in Colloid and Interface Science*, 81(3):167–249, 1999.
- [148] Frederick M. Fowkes. Attractive Forces at Interfaces. *Industrial & Engineering Chemistry*, 56(12):40–52, 1964.
- [149] D.K. Owens and R.C. Wendt. Estimation of the surface free energy of polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 13(8):1741–1747, 1969.

- [150] D.H. Kaelble. Dispersion-Polar Surface Tension Properties of Organic Solids. *The Journal of Adhesion*, 2(2):66–81, 1970.
- [151] W. Rabel. Einige Aspekte der Benetzungstheorie und ihre Anwendung auf die Untersuchung und Veränderung der Oberflächeneigenschaften von Polymeren. *Farbe und Lack*, 77(10):997–1006, 1971.
- [152] Beschichtungsstoffe - Benetzbarkeit - Teil 2: Bestimmung der freien Oberflächenenergie fester Oberflächen durch Messung des Kontaktwinkels, Dezember 2011.
- [153] C.J. van Oss, M.K. Chaudhury, and R.J. Good. Interfacial Lifshitz—van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chemical Reviews*, 88(6):927–941, 1988.
- [154] S. Wu. Polar and nonpolar interactions in adhesion. *The Journal of Adhesion*, 5(1):39–55, 1973.
- [155] J. Lyklema. The surface tension of pure liquids: Thermodynamic components and corresponding states. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3):413–421, 1999.
- [156] L.-H. Lee. Correlation between Lewis acid-base surface interaction components and linear solvation energy relationship solvatochromic α and β parameters. *Langmuir*, 12(6):1681–1687, 1996.
- [157] A.R. Balkenende, H.J.A.P. Van De Boogaard, M. Scholten, and N.P. Willard. Evaluation of different approaches to assess the surface tension of low-energy solids by means of contact angle measurements. *Langmuir*, 14(20):5907–5912, 1998.
- [158] B. Janczuk and T. Biallopiotrowicz. Surface free-energy components of liquids and low energy solids and contact angles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 127(1):189–204, 1989.
- [159] J. Berg (Ed.). *Wettability*. Surfactant Science Series, Bd. Marcel Dekker, New York, 1993.
- [160] Jr. Johnson, R.E. and R.H. Dettre. An Evaluation of Neumann’s “surface Equation of State”. *Langmuir*, 5(1):293–295, 1989.
- [161] I.D. Morrison. On the Existence of an Equation of State for Interfacial Free Energies. *Langmuir*, 5(2):540–543, 1989.
- [162] S. Siboni, C. Della Volpe, D. Maniglio, and M. Brugnara. The solid surface free energy calculation: II. The limits of the Zisman and of the equation-of-state approaches. *Journal of Colloid and Interface Science*, 271(2):454–472, 2004.

- [163] N. Eustathopoulos, N. Sobczak, A. Passerone, and K. Nogi. Measurement of contact angle and work of adhesion at high temperature. *Journal of Materials Science*, 40(9-10):2271–2280, 2005.
- [164] N. Sobczak, M.(J.) Singh, and R. Asthana. High-temperature capillarity and interfacial phenomena. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9(4-5):149–151, 2005.
- [165] E. Saiz, A.P. Tomsia, and R.M. Cannon. Triple line ridging and attachment in high-temperature wetting. *Scripta Materialia*, 44(1):159–164, 2001.
- [166] K. Landry and N. Eustathopoulos. Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: Linear spreading. *Acta Materialia*, 44(10):3923–3932, 1996.
- [167] J. Wojewoda-Budka, K. Stan, R. Nowak, and N. Sobczak. High-temperature reactivity and wetting characteristics of Al/ZnO system related to the zinc oxide single crystal orientation. *Journal of Materials Science*, 51(4):1692–1700, 2016.
- [168] N. Sobczak. Wettability and reactivity between molten aluminum and selected oxides. *Solid State Phenomena*, 101-102:221–226, 2005.
- [169] R. Nowak, N. Sobczak, E. Sienicki, and J. Morgiel. Structural characterization of reaction product region in Al/MgO and Al/MgAl₂O₄ systems. *Solid State Phenomena*, 172-174:1273–1278, 2011.
- [170] S. Barzilai, M. Aizenshtein, M. Lomberg, N. Froumin, and N. Frage. Substrate evaporation induced neck-shape evolution of a liquid/solid interface. *Solid State Sciences*, 9(5):338–343, 2007.
- [171] N. Eustathopoulos, M. G. Nicholas, and B. Drevet. *Wettability at high temperatures, Volume 3*. Pergamon, Boston, 1999. ISBN:9780080421469.
- [172] V. Laurent, C. Rado, and N. Eustathopoulos. Wetting kinetics and bonding of Al and Al alloys on alpha-SiC. *Materials Science and Engineering A*, 205(1-2):1–8, 1996.
- [173] D.A. Weirauch and W.J. Krafick. The effect of carbon on wetting of aluminum oxide by aluminum. *Metallurgical Transactions A*, 21(6):1745–1751, 1990.
- [174] P. Shen, H. Fujii, T. Matsumoto, and K. Nogi. The influence of surface structure on wetting of alpha-Al₂O₃ by aluminum in a reduced atmosphere. *Acta Materialia*, 51(16):4897–4906, 2003.
- [175] J.-G. Li. Wetting of ceramic materials by liquid silicon, aluminium and metallic melts containing titanium and other reactive elements: A review. *Ceramics International*, 20(6):391–412, 1994.
- [176] D. A. Weirauch. *A Reappraisal of Wetting in the System Al-Al₂O₃ from 750–1000°C*, pages 329–339. Springer US, Boston, MA, 1987.

- [177] 3 - Electric Double Layers. In J. Lyklema, editor, *Solid-Liquid Interfaces*, volume 2 of *Fundamentals of Interface and Colloid Science*, pages 3–1 – 3–232. Academic Press, 1995.
- [178] H.-J. Butt and M. Kappl. *Surface and Interfacial Forces*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 1968.
- [179] H.C. Hamaker. The London-van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10):1058–1072, 1937.
- [180] N.G. Van Kampen, B.R.A. Nijboer, and K. Schram. On the macroscopic theory of Van der Waals forces. *Physics Letters A*, 26(7):307–308, 1968.
- [181] V.A. Parsegian and B.W. Ninham. Application of the lifshitz theory to the calculation of Van der Waals Forces across thin lipid films [9]. *Nature*, 224(5225):1197–1198, 1969.
- [182] V.A. Parsegian and B.W. Ninham. Temperature-Dependent van der Waals Forces. *Biophysical Journal*, 10(7):664–674, 1970.
- [183] B.W. Ninham and V.A. Parsegian. van der Waals Forces: Special Characteristics in Lipid-Water Systems and a General Method of Calculation Based on the Lifshitz Theory. *Biophysical Journal*, 10(7):646–663, 1970.
- [184] B.W. Ninham, V.A. Parsegian, and G.H. Weiss. On the macroscopic theory of temperature-dependent van der Waals forces. *Journal of Statistical Physics*, 2(4):323–328, 1970.
- [185] D.B. Hough and L.R. White. The calculation of hamaker constants from liftshitz theory with applications to wetting phenomena. *Advances in Colloid and Interface Science*, 14(1):3–41, 1980.
- [186] W. Russel, D. Saville, and W. Schowalter. *Colloidal Dispersions (Cambridge Monographs on Mechanics)*. Cambridge University Press, 1989.
- [187] N.F. Owens and P. Richmond. Hamaker constants and combining rules. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 74:691–695, 1978.
- [188] R.J. Hunter. *Foundations of Colloid Science (Second Edition)*. Oxford University Press, 2009.
- [189] W.R. Bowen and F. Jenner. The calculation of dispersion forces for engineering applications. *Advances in Colloid and Interface Science*, 56(C):201–243, 1995.
- [190] B. Derjaguin. Untersuchungen über die Reibung und Adhäsion, IV - Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen. *Kolloid-Zeitschrift*, 69(2):155–164, 1934.
- [191] S. Rentsch, R. Pericet-Camara, G. Papastavrou, and M. Borkovec. Probing the validity of the Derjaguin approximation for heterogeneous colloidal particles. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(21):2531–2538, 2006.

- [192] S. Bhattacharjee and M. Elimelech. Surface element integration: A novel technique for evaluation of DLVO interaction between a particle and a flat plate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 193(2):273–285, 1997.
- [193] E.M.V. Hoek and G.K. Agarwal. Extended DLVO interactions between spherical particles and rough surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 298(1):50–58, 2006.
- [194] J.B. Hemwall and P.F. Low. The hydrostatic repulsive force in clay swelling. *Soil Science*, 82(2):135–145, 1956.
- [195] S. Marčelja and N. Radić. Repulsion of interfaces due to boundary water. *Chemical Physics Letters*, 42(1):129–130, 1976.
- [196] J.N. Israelachvili and R.M. Pashley. Molecular layering of water at surfaces and origin of repulsive hydration forces. *Nature*, 306(5940):249–250, 1983.
- [197] R.M. Pashley and J.N. Israelachvili. Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces. *Journal of Colloid And Interface Science*, 101(2):511–523, 1984.
- [198] R.M. Pashley and J.N. Israelachvili. Dlvo and hydration forces between mica surfaces in Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , and Ba^{2+} chloride solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 97(2):446–455, 1984.
- [199] R.G. Horn, D.T. Smith, and W. Haller. Surface forces and viscosity of water measured between silica sheets. *Chemical Physics Letters*, 162(4-5):404–408, 1989.
- [200] W.A. Ducker, Z. Xu, D.R. Clarke, and J.N. Israelachvili. Forces between Alumina Surfaces in Salt Solutions: Non-DLVO Forces and the Implications for Colloidal Processing. *Journal of the American Ceramic Society*, 77(2):437–443, 1994.
- [201] P. Attard, D. Wei, G.N. Patey, and G.M. Torrie. The interaction between macroparticles in molecular fluids, journal=The Journal of Chemical Physics. 93(10):7360–7368, 1990.
- [202] R. Kjellander and S. Marčelja. Perturbation of hydrogen bonding in water near polar surfaces. *Chemical Physics Letters*, 120(4-5):393–396, 1985.
- [203] S. Marčelja. Effects of ion hydration in double layer interaction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 129-130:321–326, 1997.
- [204] J. Israelachvili and R. Pashley. The hydrophobic interaction is long range, decaying exponentially with distance. *Nature*, 300(5890):341–342, 1982.
- [205] J.N. Israelachvili and R.M. Pashley. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 98(2):500–514, 1984.

- [206] E.E. Meyer, K.J. Rosenberg, and J. Israelachvili. Recent progress in understanding hydrophobic interactions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(43):15739–15746, 2006.
- [207] L.R. Pratt and D. Chandler. Theory of the hydrophobic effect. *The Journal of Chemical Physics*, 67(8):3683–3704, 1977.
- [208] P.M. Claesson, C.E. Blom, P.C. Herder, and B.W. Ninham. Interactions between water-stable hydrophobic Langmuir-Blodgett monolayers on mica. *Journal of Colloid And Interface Science*, 114(1):234–242, 1986.
- [209] P. Attard. Long-range attraction between hydrophobic surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 93(17):6441–6444, 1989.
- [210] R. Podgornik. Electrostatic correlation forces between surfaces with surface specific ionic interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 91(9):5840–5849, 1989.
- [211] Y.-H. Tsao, D.F. Evans, and H. Wennerström. Long-Range Attraction between a Hydrophobic Surface and a Polar Surface Is Stronger Than That between Two Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 9(3):779–785, 1993.
- [212] H.K. Christenson and P.M. Claesson. Direct measurements of the force between hydrophobic surfaces in water. *Advances in Colloid and Interface Science*, 91(3):391–436, 2001.
- [213] J. Wood and R. Sharma. Preparation of a Robust Hydrophobic Monolayer on Mica. *Langmuir*, 10(7):2307–2310, 1994.
- [214] E. Kokkoli and C.F. Zukoski. Interactions between hydrophobic self-assembled monolayers. Effect of salt and the chemical potential of water on adhesion. *Langmuir*, 14(5):1189–1195, 1998.
- [215] S. Ohnishi, V.V. Yaminsky, and H.K. Christenson. Measurements of the force between fluorocarbon monolayer surfaces in air and water. *Langmuir*, 16(22):8360–8367, 2000.
- [216] K. Lum, D. Chandler, and J.D. Weeks. Hydrophobicity at small and large length scales. *Journal of Physical Chemistry B*, 103(22):4570–4577, 1999.
- [217] V.V. Yaminsky and B.W. Ninham. Hydrophobic Force: Lateral Enhancement of Subcritical Fluctuations. *Langmuir*, 9(12):3618–3624, 1993.
- [218] M. Hato. Attractive forces between surfaces of controlled "hydrophobicity" across water: A possible range of "Hydrophobic interactions" between macroscopic hydrophobic surfaces across water. *Journal of Physical Chemistry*, 100(47):18530–18538, 1996.
- [219] K. Kurihara and T. Kunitake. Submicron-Range Attraction between Hydrophobic Surfaces of Monolayer-Modified Mica in Water. *Journal of the American Chemical Society*, 114(27):10927–10933, 1992.

- [220] I. Langmuir and V.J. Schaefer. Optical measurement of the thickness of a film adsorbed from a solution [3]. *Journal of the American Chemical Society*, 59(7):1406, 1937.
- [221] M.U. Hammer, T.H. Anderson, A. Chaimovich, M.S. Shell, and J. Israelachvili. The search for the hydrophobic force law. *Faraday Discussions*, 146:299–308, 2010.
- [222] H.K. Christenson, P.M. Claesson, J. Berg, and P.C. Herder. Forces between fluorocarbon surfactant monolayers: Salt effects on the hydrophobic interaction. *Journal of physical chemistry*, 93(4):1472–1478, 1989.
- [223] H.K. Christenson, P.M. Claesson, and J.L. Parker. Hydrophobic attraction: A reexamination of electrolyte effects. *Journal of Physical Chemistry*, 96(16):6725–6728, 1992.
- [224] H.K. Christenson, J. Fang, B.W. Ninham, and J.L. Parker. Effect of divalent electrolyte on the hydrophobic attraction. *Journal of Physical Chemistry*, 94(21):8004–8006, 1990.
- [225] N. Ishida, Y. Kusaka, and H. Ushijima. Hydrophobic attraction between silanated silica surfaces in the absence of bridging bubbles. *Langmuir*, 28(39):13952–13959, 2012.
- [226] N. Ishida, Y. Kusaka, and H. Ushijima. Effect of electrolyte and alcohol in solution on the hydrophobic attraction between alkoxyated silica surfaces. *Chemistry Letters*, 41(10):1273–1275, 2012.
- [227] J.L. Parker and P.M. Claesson. Forces between Hydrophobic Silanated Glass Surfaces. *Langmuir*, 10(3):635–639, 1994.
- [228] N. Ishida, K. Matsuo, K. Imamura, and V.S.J. Craig. Hydrophobic Attraction Measured between Asymmetric Hydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 34(12):3588–3596, 2018.
- [229] Y.-H. Tsao, S.X. Yang, D.F. Evans, and H. Wennerström. Interactions between Hydrophobic Surfaces. Dependence on Temperature and Alkyl Chain Length. *Langmuir*, 7(12):3154–3159, 1991.
- [230] Y. Soga, H. Imanaka, K. Imamura, and N. Ishida. Effect of surface hydrophobicity on short-range hydrophobic attraction between silanated silica surfaces. *Advanced Powder Technology*, 26(6):1729–1733, 2015.
- [231] N. Ishida, N. Kinoshita, M. Miyahara, and K. Higashitani. Effects of hydrophobizing methods of surfaces on the interaction in aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 216(2):387–393, 1999.
- [232] R.F. Tabor, F. Grieser, R.R. Dagastine, and D.Y.C. Chan. The hydrophobic force: Measurements and methods. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 16(34):18065–18075, 2014.

- [233] N. Ishida and K. Higashitani. Interaction forces between chemically modified hydrophobic surfaces evaluated by AFM-The role of nanoscopic bubbles in the interactions. *Minerals Engineering*, 19(6-8):719–725, 2006.
- [234] J.L. Parker, P.M. Claesson, and P. Attard. Bubbles, cavities, and the long-ranged attraction between hydrophobic surfaces. *Journal of Physical Chemistry*, 98(34):8468–8480, 1994.
- [235] S. Ljunggren and J.C. Eriksson. The lifetime of a colloid-sized gas bubble in water and the cause of the hydrophobic attraction. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 129-130:151–155, 1997.
- [236] Phil Attard. Thermodynamic analysis of bridging bubbles and a quantitative comparison with the measured hydrophobic attraction. *Langmuir*, 16(10):4455–4466, 2000.
- [237] P. Attard. Nanobubbles and the hydrophobic attraction. *Advances in Colloid and Interface Science*, 104(1-3):75–91, 2003.
- [238] P. Attard, M.P. Moody, and J.W.G. Tyrrell. Nanobubbles: The big picture. *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 314(1-4):696–705, 2002.
- [239] J.W.G. Tyrrell and P. Attard. Images of nanobubbles on hydrophobic surfaces and their interactions. *Physical Review Letters*, 87(17), 2001.
- [240] D.R. Evans, V.S.J. Craig, and T.J. Senden. The hydrophobic force: Nanobubbles or polymeric contaminant? *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 339(1-2):101–105, 2004.
- [241] M. Mao, J. Zhang, R.-H. Yoon, and W.A. Ducker. Is there a thin film of air at the interface between water and smooth hydrophobic solids? *Langmuir*, 20(5):1843–1849, 2004.
- [242] S. Lou, J. Gao, X. Xiao, X. Li, G. Li, Y. Zhang, M. Li, J. Sun, X. Li, and J. Hu. Studies of nanobubbles produced at liquid/solid interfaces, journal=Materials Characterization. 48(2-3):211–214, 2002.
- [243] S.-T. Lou, Z.-Q. Ouyang, Y. Zhang, X.J. Li, J. Hu, M.-Q. Li, and F.-J. Yang. Nanobubbles on solid surface imaged by atomic force microscopy. *Journal of Vacuum Science and Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures*, 18(5):2573–2575, 2000.
- [244] M.A. Hampton and A.V. Nguyen. Nanobubbles and the nanobubble bridging capillary force. *Advances in Colloid and Interface Science*, 154(1-2):30–55, 2010.
- [245] J.R.T. Seddon and D. Lohse. Nanobubbles and micropancakes: Gaseous domains on immersed substrates. *Journal of Physics Condensed Matter*, 23(13), 2011.

- [246] D. Lohse and X. Zhang. Surface nanobubbles and nanodroplets. *Reviews of Modern Physics*, 87(3), 2015.
- [247] A. Häbich, W. Ducker, D.E. Dunstan, and X. Zhang. Do stable nanobubbles exist in mixtures of organic solvents and water? *Journal of Physical Chemistry B*, 114(20):6962–6967, 2010.
- [248] A. Agrawal, J. Park, D.Y. Ryu, P.T. Hammond, T.P. Russell, and G.H. McKinley. Controlling the location and spatial extent of nanobubbles using hydrophobically nanopatterned surfaces. *Nano Letters*, 5(9):1751–1756, 2005.
- [249] A.C. Simonsen, P.L. Hansen, and B. Klösgen. Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 273(1):291–299, 2004.
- [250] N. Ishida, M. Sakamoto, M. Miyahara, and K. Higashitani. Attraction between hydrophobic surfaces with and without gas phase. *Langmuir*, 16(13):5681–5687, 2000.
- [251] C.U. Chan and C.-D. Ohl. Total-internal-reflection-fluorescence microscopy for the study of nanobubble dynamics. *Physical Review Letters*, 109(17), 2012.
- [252] M.A. Hampton, B.C. Donose, and A.V. Nguyen. Effect of alcohol-water exchange and surface scanning on nanobubbles and the attraction between hydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 325(1):267–274, 2008.
- [253] Y. Shangjiong, S.M. Dammer, N. Bremond, H.J.W. Zandvliet, E.S. Kooij, and D. Lohse. Characterization of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water. *Langmuir*, 23(13):7072–7077, 2007.
- [254] X.H. Zhang, G. Li, N. Maeda, and J. Hu. Removal of induced nanobubbles from water/graphite interfaces by partial degassing. *Langmuir*, 22(22):9238–9243, 2006.
- [255] X.H. Zhang, X.D. Zhang, S.T. Lou, Z.X. Zhang, J.L. Sun, and J. Hu. Degassing and temperature effects on the formation of nanobubbles at the mica/water interface. *Langmuir*, 20(9):3813–3815, 2004.
- [256] L. Ditscherlein, P. Knüpfer, J. Fritzsche, and U.A. Peuker. AFM measurements of adhesion force on hydrophobic surfaces. pages 1–5, 2018.
- [257] M. Liu, W. Zhao, S. Wang, W. Guo, Y. Tang, and Y. Dong. Study on nanobubble generation: Saline solution/water exchange method. *ChemPhysChem*, 14(11):2589–2593, 2013.
- [258] T. Uchida, S. Liu, M. Enari, S. Oshita, K. Yamazaki, and K. Gohara. Effect of NaCl on the lifetime of micro- and nanobubbles. *Nanomaterials*, 6(2), 2016.

- [259] X. Cui, C. Shi, L. Xie, J. Liu, and H. Zeng. Probing Interactions between Air Bubble and Hydrophobic Polymer Surface: Impact of Solution Salinity and Interfacial Nanobubbles. *Langmuir*, 32(43):11236–11244, 2016.
- [260] S. Das. Effect of added salt on preformed surface nanobubbles: A scaling estimate. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 84(3), 2011.
- [261] R.P. Berkelaar, H.J.W. Zandvliet, and D. Lohse. Covering surface nanobubbles with a NaCl nanoblanket. *Langmuir*, 29(36):11337–11343, 2013.
- [262] L. Ditscherlein, J. Fritzsche, and U.A. Peuker. Study of nanobubbles on hydrophilic and hydrophobic alumina surfaces. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 497:242–250, 2016.
- [263] C. Xu, S. Peng, G.G. Qiao, V. Gutowski, D. Lohse, and X. Zhang. Nanobubble formation on a warmer substrate. *Soft Matter*, 10(39):7857–7864, 2014.
- [264] M. Guan, W. Guo, L. Gao, Y. Tang, J. Hu, and Y. Dong. Investigation on the temperature difference method for producing nanobubbles and their physical properties. *ChemPhysChem*, 13(8):2115–2118, 2012.
- [265] X.H. Zhang, X. Zhang, J. Sun, Z. Zhang, G. Li, H. Fang, X. Xiao, X. Zeng, and J. Hu. Detection of novel gaseous states at the highly oriented pyrolytic graphite-water interface. *Langmuir*, 23(4):1778–1783, 2007.
- [266] R.P. Berkelaar, J.R.T. Seddon, H.J.W. Zandvliet, and D. Lohse. Temperature dependence of surface nanobubbles. *ChemPhysChem*, 13(8):2213–2217, 2012.
- [267] L. Zhang, Y. Zhang, X. Zhang, Z. Li, G. Shen, M. Ye, C. Fan, H. Fang, and J. Hu. Electrochemically controlled formation and growth of hydrogen nanobubbles. *Langmuir*, 22(19):8109–8113, 2006.
- [268] L. Luo and H.S. White. Electrogeneration of single nanobubbles at sub-50-nm-radius platinum nanodisk electrodes. *Langmuir*, 29(35):11169–11175, 2013.
- [269] X.H. Zhang, A. Quinn, and W.A. Ducker. Nanobubbles at the interface between water and a hydrophobic solid. *Langmuir*, 24(9):4756–4764, 2008.
- [270] Y. Sun, G. Xie, Y. Peng, W. Xia, and J. Sha. Stability theories of nanobubbles at solid-liquid interface: A review. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 495:176–186, 2016.
- [271] N. Kameda, N. Sogoshi, and S. Nakabayashi. Nitrogen nanobubbles and butane nanodroplets at Si(1 0 0). *Surface Science*, 602(8):1579–1584, 2008.
- [272] B.M. Borkent, S. De Beer, F. Mugele, and D. Lohse. On the shape of surface nanobubbles. *Langmuir*, 26(1):260–268, 2010.

- [273] B. Song, W. Walczyk, and H. Schönherr. Contact angles of surface nanobubbles on mixed self-assembled monolayers with systematically varied macroscopic wettability by atomic force microscopy. *Langmuir*, 27(13):8223–8232, 2011.
- [274] X.H. Zhang, N. Maeda, and V.S.J. Craig. Physical properties of nanobubbles on hydrophobic surfaces in water and aqueous solutions. *Langmuir*, 22(11):5025–5035, 2006.
- [275] J. Drelich and J.D. Miller. The line/pseudo-line tension in three-Phase systems. *Particulate Science and Technology*, 10(1-2):1–20, 1992.
- [276] A. Marmur. Line tension and the intrinsic contact angle in solid-liquid-fluid systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 186(2):462–466, 1997.
- [277] N. Kameda and S. Nakabayashi. Size-induced sign inversion of line tension in nanobubbles at a solid/liquid interface. *Chemical Physics Letters*, 461(1-3):122–126, 2008.
- [278] W.A. Ducker. Contact angle and stability of interfacial nanobubbles. *Langmuir*, 25(16):8907–8910, 2009.
- [279] X. Zhang, M.H. Uddin, H. Yang, G. Toikka, W. Ducker, and N. Maeda. Effects of surfactants on the formation and the stability of interfacial nanobubbles. *Langmuir*, 28(28):10471–10477, 2012.
- [280] B. Bhushan, Y. Wang, and A. Maali. Coalescence and movement of nanobubbles studied with tapping mode AFM and tip-bubble interaction analysis. *Journal of Physics Condensed Matter*, 20(48), 2008.
- [281] M.P. Brenner and D. Lohse. Dynamic equilibrium mechanism for surface nanobubble stabilization. *Physical Review Letters*, 101(21), 2008.
- [282] D.A. Doshi, E.B. Watkins, J.N. Israelachvili, and J. Majewski. Reduced water density at hydrophobic surfaces: Effect of dissolved gases. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102(27):9458–9462, 2005.
- [283] S.M. Dammer and D. Lohse. Gas enrichment at liquid-wall interfaces. *Physical Review Letters*, 96(20), 2006.
- [284] Y. Liu and X. Zhang. A review of recent theoretical and computational studies on pinned surface nanobubbles. *Chinese Physics B*, 27(1), 2018.
- [285] K. Yasui, T. Tuziuti, W. Kanematsu, and K. Kato. Advanced dynamic-equilibrium model for a nanobubble and a micropancake on a hydrophobic or hydrophilic surface. *Physical Review E - Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 91(3), 2015.
- [286] X. Zhang, D.Y.C. Chan, D. Wang, and N. Maeda. Stability of interfacial nanobubbles. *Langmuir*, 29(4):1017–1023, 2013.

- [287] J.H. Weijs and D. Lohse. Why surface nanobubbles live for hours. *Physical Review Letters*, 110(5), 2013.
- [288] Y. Liu and X. Zhang. A unified mechanism for the stability of surface nanobubbles: Contact line pinning and supersaturation. *Journal of Chemical Physics*, 141(13), 2014.
- [289] Y. Liu and X. Zhang. Nanobubble stability induced by contact line pinning. *Journal of Chemical Physics*, 138(1), 2013.
- [290] Q. Xiao, Y. Liu, Z. Guo, Z. Liu, and X. Zhang. How nanobubbles lose stability: Effects of surfactants. *Applied Physics Letters*, 111(13), 2017.
- [291] L. Ditscherlein. Detektion von Nanobubbles mithilfe von Rasterkraftmikroskopie. Master's thesis, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2015.
- [292] J. Yang, J. Duan, D. Fornasiero, and J. Ralston. Very small bubble formation at the solid-water interface. *Journal of Physical Chemistry B*, 107(25):6139–6147, 2003.
- [293] D. Li and X. Zhao. Micro and nano bubbles on polystyrene film/water interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 459:128–135, 2014.
- [294] D.J. Johnson, N.J. Miles, and N. Hilal. Quantification of particle-bubble interactions using atomic force microscopy: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 127(2):67–81, 2006.
- [295] A. Carambassis, L.C. Jonker, P. Attard, and M.W. Rutland. Forces measured between hydrophobic surfaces due to a submicroscopic bridging bubble. *Physical Review Letters*, 80(24):5357–5360, 1998.
- [296] C. Shi, X. Cui, X. Zhang, P. Tchoukov, Q. Liu, N. Encinas, M. Paven, F. Geyer, D. Vollmer, Z. Xu, H.-J. Butt, and H. Zeng. Interaction between Air Bubbles and Superhydrophobic Surfaces in Aqueous Solutions. *Langmuir*, 31(26):7317–7327, 2015.
- [297] H.-J. Butt and M. Kappl. Normal capillary forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 146(1-2):48–60, 2009.
- [298] E. Thormann. Surface forces between rough and topographically structured interfaces. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 27:18–24, 2017.
- [299] J. Fritzsche and U.A. Peuker. Modeling adhesive forces caused by nanobubble capillary bridging. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 509:457–466, 2016.
- [300] W. Walczyk and H. Schönherr. Characterization of the interaction between AFM tips and surface nanobubbles. *Langmuir*, 30(24):7112–7126, 2014.

- [301] R.P. Berkelaar, E. Dietrich, G.A.M. Kip, E.S. Kooij, H.J.W. Zandvliet, and D. Lohse. Exposing nanobubble-like objects to a degassed environment. *Soft Matter*, 10(27):4947–4955, 2014.
- [302] W. Walczyk, P.M. Schön, and H. Schönherr. The effect of PeakForce tapping mode AFM imaging on the apparent shape of surface nanobubbles. *Journal of Physics Condensed Matter*, 25(18), 2013.
- [303] Y. Wang and B. Bhushan. Boundary slip and nanobubble study in micro/nanofluidics using atomic force microscopy. *Soft Matter*, 6(1):29–66, 2009.
- [304] V. Paefgen, D. Doleschel, and F. Kiessling. Evolution of contrast agents for ultrasound imaging and ultrasound-mediated drug delivery. *Frontiers in Pharmacology*, 6(SEP), 2015.
- [305] A. Agarwal, W.J. Ng, and Y. Liu. Principle and applications of microbubble and nanobubble technology for water treatment. *Chemosphere*, 84(9):1175–1180, 2011.
- [306] P. Knüpfer, L. Ditscherlein, and U.A. Peuker. Nanobubble enhanced agglomeration of hydrophobic powders. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 530:117–123, 2017.
- [307] M.A. Hampton and A.V. Nguyen. Accumulation of dissolved gases at hydrophobic surfaces in water and sodium chloride solutions: Implications for coal flotation. *Minerals Engineering*, 22(9-10):786–792, 2009.
- [308] A. Asad, M. Haustein, K. Chattopadhyay, C.G. Aneziris, and R. Schwarze. Numerical Assessment of a Filtration Experiment Influenced by Microscale Carbon Monoxide Bubbles Arising in Steel Melt. *JOM*, 70(12):2927–2933, 2018.
- [309] S. Berbner and F. Löffler. Influence of high temperatures on particle adhesion. *Powder Technology*, 78(3):273–280, 1994.
- [310] T. Lai, R. Chen, and P. Huang. Temperature dependence of microscale adhesion force between solid surfaces using an AFM. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 29(2):133–148, 2015.
- [311] N.S. Tambe and B. Bhushan. Scale dependence of micro/nano-friction and adhesion of MEMS/NEMS materials, coatings and lubricants. *Nanotechnology*, 15(11):1561–1570, 2004.
- [312] M. Shavezipur, W. Gou, C. Carraro, and R. Maboudian. Characterization of adhesion force in MEMS at high temperature using thermally actuated microstructures. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 21(3):541–548, 2012.
- [313] W. Schatt, K.-P. Wieters, and B. Kieback. *Pulvermetallurgie, Technologien und Werkstoffe, 2. korrigierte Auflage*. 2007.

- [314] U. Fischer. Sinter- und Schmelztechnik, Teil 1: Sintertechnik. Skriptum zur Vorlesung WS 2015/2016, Technische Universität Bergakademie Freiberg, Institut für Keramik, Glas und Baustoffe, Agricolastraße 17, 09599 Freiberg, 10 2015.
- [315] R. Polke. Haftung von Feststoffteilchen an Festkörperoberflächen bei milden Sinterbedingungen. *Chemie Ingenieur Technik*, 40(21-22):1057–1060, 1968.
- [316] Ja. E. Geguzin. *Physik des Sinterns*. 1973.
- [317] V.N. Troitskii, A.Z. Rakhmatullina, V.I. Berestenko, and S.V. Gurov. Initial sintering temperature of ultrafine powders. *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 22(1):12–14, 1983.
- [318] G.C. Kuczynski. Physics and chemistry of sintering. *Advances in Colloid and Interface Science*, 3(3):275–330, 1972.
- [319] H. Krupp, R. Polke, and K. Unterforsthuber. Haftung kleiner Gold-Kugeln an Festkörperoberflächen bei Temperaturen bis 400°C. *Chemie Ingenieur Technik*, 41(5-6):300–301, 1969.
- [320] G. Toikka, G.M. Spinks, and H.R. Brown. Fine particle adhesion measured at elevated temperatures using a dedicated force rig. *Langmuir*, 17(20):6207–6212, 2001.
- [321] Hans Rumpf. Science of Agglomeration. [DIE WISSENSCHAFT DES AGGLOMERIERENS.]. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 46(1):1–11, 1974.
- [322] J. Drelich. Adhesion forces measured between particles and substrates with nano-roughness. *Minerals and Metallurgical Processing*, 23(4):226–232, 2006.
- [323] Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, and B.M. Moudgil. Adhesion between nanoscale rough surfaces: II. Measurement and comparison with theory. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1):17–24, 2000.
- [324] O. Laitinen, K. Bauer, J. Niinimäki, and U.A. Peuker. Validity of the Rumpf and the Rabinovich adhesion force models for alumina substrates with nanoscale roughness. *Powder Technology*, 246:545–552, 2013.
- [325] J. Hartmüller and S. Ripperger. Investigation of adhesion of spherical glass particles on technical surfaces using the vibration method [Untersuchung der Haftung von kugelförmigen Glasparkitkeln an technischen Oberflächen mit der Vibrationsmethode]. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 84(1-2):100–107, 2012.
- [326] V.B. Svetovoy and G. Palasantzas. Influence of surface roughness on dispersion forces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 216:1–19, 2015.
- [327] L. Suresh and J.Y. Walz. Effect of surface roughness on the interaction energy between a colloidal sphere and a flat plate. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(1):199–213, 1996.

- [328] S. Bhattacharjee, C.-H. Ko, and M. Elimelech. DLVO interaction between rough surfaces. *Langmuir*, 14(12):3365–3375, 1998.
- [329] Geometrische Produktspezifikation (GPS) - Oberflächenbeschaffenheit: Tastschnittverfahren - Benennung, Definition und Kenngrößen der Oberflächenbeschaffenheit, Juli 2010. DIN EN ISO 5287.
- [330] Geometrische Produktspezifikation (GPS) – Oberflächenbeschaffenheit: Flächenhaft – Teil 2: Begriffe und Oberflächen-Kenngrößen (ISO 25178-2:2012), September 2012. DIN EN ISO 25178-2.
- [331] B. Hoffmann, S. Weyrauch, and B. Kubier. Zur Berechnung von Haftkräften an raugkeitsbehafteten Oberflächen. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 74(12):1722–1726, 2002.
- [332] H.-Y. Xie. The role of interparticle forces in the fluidization of fine particles. *Powder Technology*, 94(2):99–108, 1997.
- [333] J. Katainen, M. Paaanen, E. Ahtola, V. Pore, and J. Lahtinen. Adhesion as an interplay between particle size and surface roughness. *Journal of Colloid and Interface Science*, 304(2):524–529, 2006.
- [334] K. Cooper, A. Gupta, and S. Beaudoin. Substrate morphology and particle adhesion in reacting systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 228(2):213–219, 2000.
- [335] R.P. Jaiswal, G. Kumar, C.M. Kilroy, and S.P. Beaudoin. Modeling and validation of the van der Waals force during the adhesion of nanoscale objects to rough surfaces: A detailed description. *Langmuir*, 25(18):10612–10623, 2009.
- [336] S. You and M.P. Wan. Modeling and experiments of the adhesion force distribution between particles and a surface. *Langmuir*, 30(23):6808–6818, 2014.
- [337] Fritzsche, J. and Peuker, U.A. Modeling adhesive force distributions on highly rough surfaces. *Powder Technology*, 289:88–94, 2016.
- [338] Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, and B.M. Moudgil. Adhesion between nanoscale rough surfaces. I. Role of asperity geometry. *Journal of Colloid and Interface Science*, 232(1):10–16, 2000.
- [339] T.D.B. Jacobs, K.E. Ryan, P.L. Keating, D.S. Grierson, J.A. Lefever, K.T. Turner, J.A. Harrison, and R.W. Carpick. The effect of atomic-scale roughness on the adhesion of nanoscale asperities: A combined simulation and experimental investigation. *Tribology Letters*, 50(1):81–93, 2013.
- [340] K. Cooper, A. Gupta, and S. Beaudoin. Simulation of the adhesion of particles to surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 234(2):284–292, 2001.
- [341] R.P. Jaiswal and S.P. Beaudoin. Approximate scheme for calculating van der waals interactions between finite cylindrical volume elements. *Langmuir*, 28(22):8359–8370, 2012.

- [342] S. You and M.P. Wan. Mathematical models for the van der Waals force and capillary force between a rough particle and surface. *Langmuir*, 29(29):9104–9117, 2013.
- [343] P. Prokopovich and V. Starov. Adhesion models: From single to multiple asperity contacts. *Advances in Colloid and Interface Science*, 168(1-2):210–222, 2011.
- [344] R.R. Dagastine, M. Bevan, L.R. White, and D.C. Prieve. Calculation of van der Waals forces with diffuse coatings: Applications to roughness and adsorbed polymers. *Journal of Adhesion*, 80(5):365–394, 2004.
- [345] B.W. Ninham and V.A. Parsegian. Van der Waals interactions in multilayer systems. *The Journal of Chemical Physics*, 53(9):3398–3402, 1970.
- [346] V.A. Parsegian and B.W. Ninham. Van der Waals forces in many-layered structures: Generalizations of the Lifshitz result for two semi-infinite media. *Journal of Theoretical Biology*, 38(1):101–109, 1973.
- [347] P. Mazur and A.A. Maradudin. Effects of surface roughness on the van der Waals force between macroscopic bodies. II. Two rough surfaces. *Physical Review B*, 23(2):695–705, 1981.
- [348] J. Czarnecki and T. Dabroś. Attenuation of the van der Waals attraction energy in the particle/semi-infinite medium system due to the roughness of the particle surface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 78(1):25–30, 1980.
- [349] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics: Electromagnetic Theory of Propagation, Interference and Diffraction of Light (7th Edition)*. Cambridge University Press, 1999.
- [350] R.A. Levy. *Principles of Solid State Physics*. Academic Press, 1968.
- [351] P.J. Van Zwol, G. Palasantzas, and J.Th.M. De Hosson. Influence of random roughness on the adhesion between metal surfaces due to capillary condensation. *Applied Physics Letters*, 91(10), 2007.
- [352] A. Colak, H. Wormeester, H.J.W. Zandvliet, and B. Poelsema. Surface adhesion and its dependence on surface roughness and humidity measured with a flat tip. *Applied Surface Science*, 258(18):6938–6942, 2012.
- [353] Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, M.S. Esayanur, A. Ata, R.K. Singh, and B.M. Moudgil. Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness. *Advances in Colloid and Interface Science*, 96(1-3):213–230, 2002.
- [354] H. Hertz. Ueber die Berührung fester elastischer Körper. *Journal für die Reine und Angewandte Mathematik*, 1882(92):156–171, 1882.

- [355] K.L. Johnson, K. Kendall, A. D. Roberts, and D. Tabor. Surface energy and the contact of elastic solids. *Proceedings of the Royal Society of London. A. Mathematical and Physical Sciences*, 324(1558):301–313, 1971.
- [356] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, and Yu.P. Toporov. Effect of contact deformations on the adhesion of particles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 53(2):314–326, 1975.
- [357] B.V. Derjaguin, V.M. Muller, and Yu.P. Toporov. On the role of molecular forces in contact deformations (critical remarks concerning Dr. Tabor’s report). *Journal of Colloid And Interface Science*, 67(2):378–379, 1978.
- [358] V.M. Muller, B.V. Derjaguin, and Yu.P. Toporov. On two methods of calculation of the force of sticking of an elastic sphere to a rigid plane. *Colloids and Surfaces*, 7(3):251–259, 1983.
- [359] V.M. Muller, V.S. Yushchenko, and B.V. Derjaguin. General theoretical consideration of the influence of surface forces on contact deformations and the reciprocal adhesion of elastic spherical particles. *Journal of Colloid And Interface Science*, 92(1):92–101, 1983.
- [360] D. Tabor. Surface forces and surface interactions. *Journal of Colloid And Interface Science*, 58(1):2–13, 1977.
- [361] K.L. Johnson. *Contact mechanics*. 1985.
- [362] D. Maugis. *Adhesion of solids: Mechanical aspects*. 2000.
- [363] D. Maugis. Adhesion of spheres: The JKR-DMT transition using a dugdale model. *Journal of Colloid And Interface Science*, 150(1):243–269, 1992.
- [364] E. Barthel. Adhesive elastic contacts: JKR and more. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 41(16), 2008.
- [365] D. Maugis. On the contact and adhesion of rough surfaces. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 10(2):161–175, 1996.
- [366] H. Arai, S. Nakamura, A. Okayama, K. Matsumoto, and S. Taniguchi. Experiment on adhesion and removal of suspended particle in liquid by bubble - Investigation on removal rate constant at initial stage. *Tetsu-To-Hagane/Journal of the Iron and Steel Institute of Japan*, 92(10):584–590, 2006.
- [367] M. Cournil, F. Gruy, P. Gardin, and H. Saint-Raymond. Modelling of solid particle aggregation dynamics in non-wetting liquid medium. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 45(7):586–597, 2006.
- [368] T. Nakaoka, S. Taniguchi, K. Matsumoto, and S.T. Johansen. Particle-size-grouping method of inclusion agglomeration and its application to water model experiments. *ISIJ International*, 41(10):1103–1111, 2001.

- [369] H. Saint-Raymond, F. Gruy, and M. Cournil. Turbulent aggregation of alumina in water and n-heptane. *Journal of Colloid and Interface Science*, 202(2):238–250, 1998.
- [370] J. Fritzsche, J. Teichmann, F. Heuzeroth, K.G. Van Den Boogaart, and U.A. Peuker. Impact of wetting to the agglomeration of dispersed particles in an aqueous medium. *Advanced Engineering Materials*, 15(12):1299–1306, 2013.
- [371] F. Heuzeroth, J. Fritzsche, and U.A. Peuker. Evaluation of the separation efficiency in metal melt filtration with atomic force microscopy [Rasterkraftmikroskopie zur Evaluation der Abscheideeffizienz bei der Metallschmelzefiltration]. *Chemie-Ingenieur-Technik*, 86(6):874–882, 2014.
- [372] A.M. Freitas and M.M. Sharma. Detachment of particles from surfaces: An AFM study. *Journal of Colloid and Interface Science*, 233(1):73–82, 2001.
- [373] J. Fritzsche and U.A. Peuker. Particle adhesion on highly rough hydrophobic surfaces: The distribution of interaction mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 459:166–171, 2014.
- [374] J. Fritzsche and U.A. Peuker. Wetting and adhesive forces on rough surfaces - An experimental and theoretical study. volume 102, pages 45–53, 2015.
- [375] F. Heuzeroth, J. Fritzsche, and U.A. Peuker. Wetting and its influence on the filtration ability of ceramic foam filters. *Particuology*, 18:50–57, 2015.
- [376] W. Wu. Baseline studies of the clay minerals society source clays: Colloid and surface phenomena. *Clays and Clay Minerals*, 49(5):446–452, 2001.
- [377] G.H. Perry and N.K. Roberts. Surface Tension of Mercury between 15 and 50 °C by the Sessile Drop Method. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 26(3):266–268, 1981.
- [378] J.J. Jasper and E.V. Kring. The isobaric surface tensions and thermodynamic properties of the surfaces of a series of n-alkanes, C5 to C18, 1-alkenes, C6 to C16, and of n-decylcyclopentane, n-decylcyclohexane and n-decylbenzene. *Journal of Physical Chemistry*, 59(10):1019–1021, 1955.
- [379] D. Gingell and V.A. Parsegian. Prediction of van der waals interactions between plastics in water using the Lifshitz theory. *Journal of Colloid And Interface Science*, 44(3):456–463, 1973.
- [380] L. Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70(1-3):125–169, 1997.
- [381] J. Koschack. Untersuchung der relevanten Rauheitsparameter an technisch rauen Oberflächen. Studienarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2018.
- [382] F. Pérez. Untersuchung von Benetzungsheterogenitäten in Bezug zur Flotation. Masterarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2018.

- [383] L.R. White. On the deryaguin approximation for the interaction of macrobodies. *Journal of Colloid And Interface Science*, 95(1):286–288, 1983.
- [384] M. Bigerelle, T. Mathia, and S. Bouvier. The multi-scale roughness analyses and modeling of abrasion with the grit size effect on ground surfaces. *Wear*, 286-287:124–135, 2012.
- [385] M. Klichowicz. Bestimmung der Mahlbarkeit von Feststoffen und der Energieeffizienz von Zerkleinerungsprozessen auf der Grundlage von Einzelkornversuchen. Masterarbeit, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2013.
- [386] T. T. Vo, M. Blum, and S. Saquran. Untersuchung von 3D-gedruckten Keramikfiltern für die Metallschmelzefiltration im Modellsystem. Bericht komplexpraktikum, Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2019.
- [387] H. Tavana and A.W. Neumann. Recent progress in the determination of solid surface tensions from contact angles. *Advances in Colloid and Interface Science*, 132(1):1–32, 2007.
- [388] C. Voigt, L. Ditscherlein, E. Werzner, T. Zienert, R. Nowak, U. Peuker, N. Sobczak, and C.G. Aneziris. Wettability of AlSi7Mg alloy on alumina, spinel, mullite and rutile and its influence on the aluminum melt filtration efficiency. *Materials and Design*, 150:75–85, 2018.
- [389] L. Ditscherlein, P. Knüpfer, and U.A. Peuker. The influence of nanobubbles on the interaction forces between alumina particles and ceramic foam filters. *Powder Technology*, 357:408–416, 2019.
- [390] H. Daniel, D. Lisa, and A. Peuker Urs. Investigation of the impact of roughness on adhesion forces and filtration efficiency in a water-based model system with ceramic foam filters. pages 117–118, 2018.
- [391] R.-H. Yoon and J.L. Yordan. Zeta-potential measurements on microbubbles generated using various surfactants. *Journal of Colloid And Interface Science*, 113(2):430–438, 1986.
- [392] D.S. Wright, B.S. Flavel, and J.S. Quinton. Streaming zeta potential measurements of surface-bound organosilane molecular species. pages 634–636, 2006.
- [393] M. Kosmulski. The pH dependent surface charging and points of zero charge. VII. Update. *Advances in Colloid and Interface Science*, 251:115–138, 2018.
- [394] L. Ditscherlein and U.A. Peuker. The influence of nanobubbles on the interaction forces between alumina particles and ceramic foam filters. pages 142–146, 2018.
- [395] R. Battino, T.R. Rettich, and T. Tominaga. The Solubility of Nitrogen and Air in Liquids. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 13(2):563–600, 1984. cited By 168.

- [396] P.N. Anyalebechi. Critical review of reported values of hydrogen diffusion in solid and liquid aluminum and its alloys. pages 857–872, 2003.
- [397] N. Jakse and A. Pasturel. Hydrogen diffusion in liquid aluminum from ab initio molecular dynamics. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 89(17), 2014.
- [398] C. Demuth, E. Werzner, M.A.A. Mendes, H. Krause, D. Trimis, and S. Ray. Non-Isothermal Simulations of Aluminum Depth Filtration. *Advanced Engineering Materials*, 19(9), 2017.
- [399] E. Storti, S. Dudczig, A. Schmidt, G. Schmidt, and C.G. Aneziris. Filter Functionalization with Carbon Nanotubes and Alumina Nanosheets for Advanced Steel Filtration. *Steel Research International*, 88(10), 2017.
- [400] D. Hoppach. Keramischer Metallschmelzefilter und Verfahren zur Filtration einer Metallschmelze. Patentanmeldung Nr. 10 2019 117 513.5, 2019. Anmeldetag 28.06.2019.
- [401] Y. Liu, Y. Dai, J. Wang, D. Shu, and B. Sun. Hydrogen diffusion in aluminum melts: An ab initio molecular dynamics study. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 27(3):560–567, 2012.
- [402] R.H. French, R.M. Cannon, L.K. DeNoyer, and Y.-M. Chiang. Full spectral calculation of non-retarded Hamaker constants for ceramic systems from interband transition strengths. *Solid State Ionics*, 75(C):13–33, 1995.
- [403] M. Haustein, A. Asad, and R. Schwarze. Collision of Micro-sized Non-metallic Inclusions in Liquid Steel Flows: A Computational Study. *JOM*, 70(12):2943–2949, 2018.
- [404] R. Greiner and F.R. Schwarzl. Thermal contraction and volume relaxation of amorphous polymers. *Rheologica Acta*, 23(4):378–395, 1984.
- [405] T. Ougizawa, G.T. Dee, and D.J. Walsh. PVT properties and equations of state of polystyrene: molecular weight dependence of the characteristic parameters in equation-of-state theories. *Polymer*, 30(9):1675–1679, 1989.
- [406] J.C. Moreira and N.R. Demarquette. Influence of temperature, molecular weight, and molecular weight dispersity on the surface tension of PS, PP, and PE. I. Experimental. *Journal of Applied Polymer Science*, 82(8):1907–1920, 2001.
- [407] A. Mersmann. *Stoffübertragung*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986. ISBN:978-3-642-82617-7.
- [408] P.W. Hoffmann, M. Stelzle, and J.F. Rabolt. Vapor phase self-assembly of fluorinated monolayers on silicon and germanium oxide. *Langmuir*, 13(7):1877–1880, 1997.
- [409] P. Ball. How to keep dry in water. *Nature*, 423(6935):25–26, 2003.

- [410] R. Steitz, T. Gutberlet, T. Hauss, B. Klösgen, R. Krastev, S. Schemmel, A.C. Simonsen, and G.H. Findenegg. Nanobubbles and their precursor layer at the interface of water against a hydrophobic substrate. *Langmuir*, 19(6):2409–2418, 2003.
- [411] J.R.T. Seddon, O. Bliznyuk, E.S. Kooij, B. Poelsema, H.J.W. Zandvliet, and D. Lohse. Dynamic dewetting through micropancake growth. *Langmuir*, 26(12):9640–9644, 2010.
- [412] Nobuyuki Otsu. THRESHOLD SELECTION METHOD FROM GRAY-LEVEL HISTOGRAMS. *IEEE Trans Syst Man Cybern*, SMC-9(1):62–66, 1979.
- [413] B. Babel and M. Rudolph. Characterizing mineral wettabilities on a microscale by colloidal probe atomic force microscopy. *Minerals Engineering*, 121:212–219, 2018.
- [414] S. Cai and B. Bhushan. Meniscus and viscous forces during separation of hydrophilic and hydrophobic smooth/rough surfaces with symmetric and asymmetric contact angles. *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 366(1870):1627–1647, 2008.
- [415] H.-J. Butt. Capillary forces: Influence of roughness and heterogeneity. *Langmuir*, 24(9):4715–4721, 2008.
- [416] M. Eriksson, M. Tuominen, M. Järn, P.M. Claesson, V. Wallqvist, H.-J. Butt, D. Vollmer, M. Kappl, J. Schoelkopf, P.A.C. Gane, H. Teisala, and A. Swerin. Direct observation of gas meniscus formation on a superhydrophobic surface. *ACS Nano*, 13(2):2246–2252, 2019.
- [417] D.C. Prieve and W.B. Russel. Simplified predictions of Hamaker constants from Lifshitz theory. *Journal of Colloid And Interface Science*, 125(1):1–13, 1988.
- [418] D. Johnson and N. Hilal. Polymer membranes – Fractal characteristics and determination of roughness scaling exponents. *Journal of Membrane Science*, 570-571:9–22, 2019.
- [419] Kern GmbH. Polystyrol (PS). Website, 2020. https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polystyrol-ps?n=2101_1; abgerufen am 8. Februar 2020.
- [420] Kern GmbH. Polytetrafluorethylen (PTFE). Website, 2020. https://www.kern.de/de/technisches-datenblatt/polytetrafluorethylen-ptfe?n=1601_1; abgerufen am 8. Februar 2020.
- [421] AZo Materials. Mullite - An Introduction. Website, 2001. <https://www.azom.com/properties.aspx?ArticleID=925>; abgerufen am 8. Februar 2020.

- [422] Korth Kristalle GmbH. Titandioxid (Ruti) (TiO_2). Website, 2020. <https://www.korth.de/index.php/material-detailansicht/items/34.html>; abgerufen am 8. Februar 2020."
- [423] R.G. Munro. Elastic Moduli Data for Polycrystalline Ceramics, NIST Interagency/Internal Report (NISTIR) 6853. Website, 2002. <https://srdata.nist.gov/CeramicDataPortal/Elasticity/MgAl2O4>; abgerufen am 8. Februar 2020.
- [424] CeramTech. Werkstoffdaten. Website, 2013. https://web.archive.org/web/20131029202129/http://www.ceramtec.de/files/ma_materials_data_de_en.pdf; abgerufen am 8. Februar 2020.
- [425] M.F. Ashby and D.R.H. Jones. *Ingenieurwerkstoffe. Einführung in ihre Eigenschaften und Anwendungen*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1986. ISBN: 978-3-540-15419-8.